

SÉRIE A, n° 3482

N° D'ORDRE : 4354

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yves MERLE

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de certains dérivés azotés de l'alcool
polyvinylique et de l'amidon.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 17 février 1960 devant la Commission d'examen

MM. CHAMPETIER *Président.*

SOUCHAY

WILLEMART

} *Examineurs.*

SÉRIE A, N° 3482
N° D'ORDRE : 4354

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yves MERLE

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de certains dérivés azotés de l'alcool polyvinylique et de l'amidon.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 17 février 1960 devant la Commission d'examen

MM. CHAMPETIER	<i>Président.</i>
SOUCHAY	} <i>Examineurs.</i>
WILLEMART	



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

DOYEN J. PERES

G. JULIA	T Analyse sup. & Algèbre sup.	CHADEFAUD	T Botanique
DE BROGLIE	T Théories physiques	Mlle LE BRETON	T Physiol. générale
PRENANT	T Anatomie et Histol. comparées	SALEM	T Mathématiques Générales
PERES	T Mécan. des Fluides et applications	LELONG	T Mathématiques Générales
BARRABE	T Géol. struct. et Géol. appliquée	DEVILLERS	T Anatomie et Histologie comparées
J. BOURCART	T Géogr. physique et Géol. dynamique	EHRESMANN	T Topologie algébrique
PLANTEFOL	T Botanique	FRANCON	T Physique (S. P. C. N.)
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	GLANGEAUD	T Géogr. physique et Géol. dynamique
PREVOST	T Chimie organique	GODEMENT	T Mathématiques (M. P. C.)
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie	PISOT	T Calcul des Probabilités
CHAUDRON	T Chimie appliquée	ROCH E.	T Géologie
WYART	T Minéralogie	SCHATZMANN	T Astrophysique
TEISSIER	T Zoologie	TERMIER	T Paléontologie stratigraphique.
MANGENOT	T Biol. Végétale	ZAMANSKY	T Mathématiques Générales
P. AUGER	T Physique quantique et relativité	LENNUIER	T Physique (M. G. P.)
MONNIER	T Physiol. générale	RIZET	T Génétique
PIVETEAU	T Paléontologie	ROUTHIER	T Géologie Appliquée
ROCARD	T Physique (E. N. S.)	Mme TONNELAT	T Phys. théor.
H. CARTAN	T Mathématiques (E. N. S.)	DIXMIER	T Mathématiques (M. P. C.)
LAFFITTE	T Chimie générale	SOUCHAY	T Chimie générale
FAVARD	T Géométrie supérieure	AIGRAIN	T Electrotechnique
COULOMB	T Physique du Globe	BRUSSET	T Chimie minérale
Mlle COUSIN	T Biol. animale (S. P. C. N.)	M. LEVY	Physique théorique
CHRETIEN	T Chimie minérale	Mme CHAIX	Chimie biologique
P. DRACH	T Zoologie	Mme HUREL-PY	Biol. Végétale (P. C. B.)
KASTLER	T Physique (E. N. S.)	PIAUX	Chimie (P. C. B.)
EPHRUSSI	T Génétique	BRUN	T Mécanique expérimentale des fluides
WURMSER	T Biologie physico-chimique	LEDERER	T Chimie des substances organiques naturelles
RIVIERE	T Géologie (S. P. C. N.)	Mme DUBREIL	T Mathématiques
GAUTHERET	T Biol. végétale (P. C. B.)	Mme LELONG	T Mathématiques (E. N. S.)
LUCAS	T Recherches physiques	BELLAIR	T Géologie (S. P. C. N.)
A. THOMAS	T Biologie cellulaire	COTTE	T Physique (M. P. C.)
ARNULF	T Optique appliquée	DUBOIS J. E.	T Chimie (S. P. C. N.)
M. MORAND	T Enseignement de Physique	LAMOTTE	T Zoologie (E. N. S.)
SOLEILLET	T Physique	MICHEL André	T Chimie (S. P. C. N.)
FORTIER	T Mécanique exper. des fluides	OLMER	T Energétique Générale
DANJON	T Astronomie	ROUAULT	T Physique Générale
PETIT	T Biologie maritime	GAUTHIER	T Méc. appliquée
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	BARCHEWITZ	T Chimie Physique
GALLIEN	T Embryologie	BROSSEL	T Physique atomique
EICHHORN	T Biologie Végétale (S. P. C. N.)	BUSER	Biologie animale (P. C. B.)
DE CUGNAC	T Biologie Végétale (S. P. C. N.)	CAMUS	Biol. Vég. (P. C. B.)
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	CASTAING	Physique Générale
THELLIER	T Physique du Globe	CURIEN	Minéralogie et cristallographie
L'HERITIER	T Génétique	MOYSE	T Physiologie Végétale
GRIVET	T Radioélectricité	PANNETIER	Chimie (S. P. C. N.)
PONCIN	T Mécanique Générale	POSSOMPES	T Biologie Animale (P. C. B.)
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	PULLMANN	Chimie Théorique
QUELET	T Chimie organique	TEILLAC	Physique Nucléaire et Radioactivité
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	TONNELAT	Biol. physico-chimique
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	VILLE	Econométrie
CUVILLIER	T Micropaléontologie	WILLEMART	Chimie (P. C. B.)
JUNG	T Pétrographie	DODE	T Chimie
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique	FREYMANN	T Physique (S. P. C. N.)
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	GUINOCHET	T Biol. Vég. (ORSAY)
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste	ROLLET	T Chimie (P. C. B.)
VASSY	T Physique de l'Atmosphère	Mlle JOSIEN	T Chimie (P. C. B.)
DESTOUCHES	T Théories physiques	CHEVALLEY	T Géométrie Algébrique et théorie des groupes
M. PRUVOST	T Géologie	ARNOULT	T Physique (Orsay)
AMIEL	T Chimie générale (P. C. B.)	CHAPELLE	T Physique (P. C. B.)
HOCART	T Minéralogie	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
J. P. MATHIEU	T Physique (P. C. B.)	DENY	T Mathématiques (Orsay)
COUTEAUX	T Biol. Animale (P. C. B.)	GERMAIN P.	T Mécan. théor. des fluides.
MAY	T Biol. Animale (P. C. B.)	LUCAS G.	T Géologie
CHOQUET	T Calcul différentiel et Intégral	ALLARD	Chimie Physique
FELDMANN	T Biologie (P. C. B.)	BERTHELOT	Phys. Nucl. et Radioactivité
GUINIER	T Physique des solides	BRICARD	Météorologie et Phys. de l'atmosphère
JOST	T Physiol. comparée	Mme ALBE-FESSARD	Psycho-Physiol.
FORTET	T Calcul des probabilités	FRIEDEL	Physique des Solides
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et Intégral	M. JULIA	Etude des Molécules organiques complexes
CHOUARD	T Physiologie Végétale	LENDER	Biol. Animale (S. P. C. N.) Orsay
MALAVARD	T Aviation	MAGAT	Physico-chimie des Rayonn.
BRELOT	T Calcul différentiel	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
NORMANT	T Chimie organique	MONOT	T Chimie du métabolisme
BENARD	T Chimie minérale	BENOIT	T Physiologie animale
BUVAT	T Botanique (E. N. S.)	DE POSSEL	T Analyse numérique
DUGUE	T Statistiques mathém.	CHARLOT	T Chimie analytique
GELOSO	T Chimie (S. P. C. N.)	HAÏSSINSKY	T Radiochimie
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	LEMEE	T Physiologie BMPV
ULRICH	T Physiologie Végétale	GUERIN	T Chimie MPC
MARECHAL	T Optique théorique et appliquée		
KIRRMANN	T Théories chimiques		

SECRETAIRE GENERAL C. MONIER

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE CERTAINS DÉRIVÉS AZOTÉS DE L'ALCOOL POLYVINYLIQUE ET DE L'AMIDON

I. — INTRODUCTION

A. — Généralités

L'introduction de fonctions aminées dans les polymères hydroxylés, soit naturels comme la cellulose ou l'amidon, soit artificiels comme l'alcool polyvinyle, a fait l'objet de nombreuses études.

L'intérêt pratique est la réalisation de polymères ayant des propriétés tinctoriales analogues à celles des protéines des fibres animales, telles que la laine ou la soie. En effet, seules ces fibres sont capables d'être teintes par les colorants acides, grâce à leurs groupements aminés libres.

L'introduction de fonctions aminées présente par ailleurs un intérêt scientifique indéniable.

La cellulose utilisée, soit sous forme native (coton), soit sous forme régénérée (rayonne), ne fixe pas les colorants acides, par suite de l'absence de groupements basiques ionisables dans sa molécule.

L'alcool polyvinyle qui, par filage dans une solution de formol en milieu acide, donne une fibre textile : le vinylon [1], ne fixe pas non plus les colorants acides.

D'autre part, les composés macromoléculaires ayant une fonction aminée ionisable peuvent consti-

tuer une résine échangeuse d'ions, s'ils satisfont à certaines conditions d'insolubilité.

B. — Travaux antérieurs

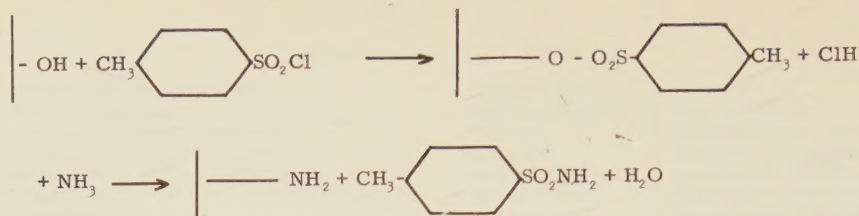
Nous nous contenterons de citer les travaux les plus importants, surtout dans le domaine de l'amination de la cellulose, bien que ce polymère ne fasse pas l'objet direct de cette étude; les réactifs utilisés pour l'amination de la cellulose peuvent être utilisés pour celle de l'alcool polyvinyle et pour celle de l'amidon.

1°) *Travaux sur l'amination de la cellulose*

Une bibliographie très complète sur ce sujet a été faite par Fournier [2].

Les premières tentatives d'amination de la cellulose sont celles de Thénard [3] et Schutzberger [4], en 1861. Ces auteurs ont essayé de faire absorber de l'ammoniac par la cellulose et l'amidon à l'autoclave.

Karrer et ses collaborateurs [5] ont repris l'action de l'ammoniac, mais cette fois sur des esters paratoluènesulfoniques de la cellulose. Le taux de substitution reste assez bas, de 0,08 et le polymère est très dégradé. Ces auteurs espéraient obtenir la suite de réactions :

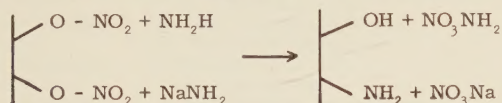


Des résultats analogues sont obtenus en remplaçant l'ammoniac par des amines substituées [6].

Fournier [2] a étudié cette réaction sur des esters paratoluènesulfoniques d'hydroxyéthylcellulose. Il obtint un polymère faiblement substitué (1,2 % d'azote) et tridimensionnel par formation de cycles « anhydres ».

Par action de l'ammoniac à l'autoclave sur des iodoéthylcelluloses, ce même auteur a obtenue une teneur en azote plus élevée, mais la cellulose est fortement dégradée.

Scherer et Feild [7] ont fait réagir l'amidure de sodium sur une solution de dinitrocellulose dans l'ammoniac liquide. Le degré de substitution est voisin de 3, mais la dégradation est importante.



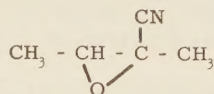
La préparation d'éthers aminés a fait l'objet de plusieurs publications dont l'une à partir du bromhydrate de β -bromoéthyl-diéthylamine [8], l'autre par action de la paraaminochloracétophénone sur une alcali cellulose [9]. Ce dérivé peut être diazoté et copulé avec des phénols.

La préparation d'esters aminés a été réalisée par Gardner [10] à partir d'acides aminés N-acétylés.

L'action de l'éthylèneimine a fait l'objet de nombreuses recherches [11, 12], en raison de son analogie structurale avec l'oxyde d'éthylène, mais Fournier sur la cellulose [2] et Montégudet sur l'hydroxyéthylcellulose [13] ont montré qu'il n'y avait pas de réaction effective mais seulement adsorption par le polymère.

Les époxyamines ont donné les résultats les plus intéressants. Champetier, Montégudet et Petit ont obtenu des degrés de substitution atteignant 2 par motif celloglucane en employant l'époxy-1-2-diéthylamino-3-propane sur l'alcalicellulose [14].

Montégudet [15] a, d'autre part, fixé d'autres époxyamines telles que l'époxy-1,2-diméthylamino-3-propane, l'époxy-1,2-phényl méthylamino-3-propane, ainsi qu'un époxynitrile : le méthyl-2-époxy-2,3-butane nitrille-1 :



Champetier, Kelecsenyi-Dumesnil, Montégudet et Petit [16] ont, d'autre part, utilisé les celluloses aminées ainsi obtenues comme résines échangeuses d'anions.

2°) Travaux sur l'amination de l'alcool polyvinylique

L'alcool polyvinylique est utilisé industriellement au Japon à la fabrication d'une fibre synthétique appelée vinyon, obtenue par filage d'une solution d'alcool polyvinylique ou d'acétate de polyvinyle dans une solution acide de formol [1]. Ceci rend compte de l'abondance des auteurs japonais dans les publications sur les essais d'amination de l'alcool polyvinylique, en vue de modifier les propriétés tinctoriales de cette fibre.

La formalisation de l'alcool polyvinylique s'effectuant en milieu acide, les auteurs japonais ont tenté de fixer un amino-aldéhyde ou un amino-acétal décomposable en milieu acide, en même temps que le formol.

Ainsi, Tetsuro et Osugi [17] ont obtenu, par action du diéthylamino-acétal, un alcool polyvinylique à 0,36 % d'azote. Ces mêmes auteurs ont obtenu une teneur en azote de 0,64 % par action de l'acétal diméthylé de l' ω -aminopropional [18]. Ces teneurs en azote sont suffisantes pour améliorer les propriétés tinctoriales du vinyon.

De nombreux autres brevets traitant du même sujet ont été déposés au Japon [19, 20, 21] et en particulier celui de Kenechi Tanabé qui emploie un acétal ou un aldéhyde portant une fonction amine secondaire [22].

Hahn et Winkler [23] préparent des acétals polyvinyliques en utilisant un aldéhyde aliphatique, en mélange, avec une petite quantité d'aldéhyde pouvant éventuellement porter une fonction aminée, telle que le para-aminobenzaldéhyde.

Matsumoto et Egushi fixent l'acétal diméthylé du cyclohexylaminopropional [24] de la même façon.

Minami et Kojima [25] obtiennent des teneurs en azote plus élevées (4,19 %) soit un degré de substitution de 0,38 en faisant réagir l'acétal diméthylé du méta-aminobenzaldéhyde. Le dérivé aminé obtenu a pu être diazoté et copulé avec un phénol ou une amine aromatique.

Une tentative de préparation d'ester aminé de l'alcool polyvinylique a été faite en préparant un ester vinylique d'acide aminé qui est ensuite polymérisé [26]. La fonction aminée était acétylée pour éviter qu'elle ne réagisse.

Plusieurs auteurs japonais [27] ont effectué des copolymérisations d'acétate de vinyle et d'éthyl-5-vinyl-2-pyridine. Le copolymère est saponifié par la soude donnant un alcool polyvinylique contenant des noyaux pyridiniques.

L'utilisation d'une époxyamine pour aminer l'alcool polyvinylique ne semble pas avoir été tentée.

Si l'on met à part les travaux de Minami et Kojima [25], la teneur en azote est toujours très faible. D'autre part, les conditions de lavage ne sont pas toujours précisées.

3°) Travaux sur l'amination de l'amidon

L'amination de l'amidon n'a fait l'objet que d'un petit nombre de publications.

En général, les réactifs utilisés sont ceux déjà essayés sur la cellulose.

C'est ainsi que Haughton [28] préconise l'emploi d'une amine aliphatique sur le para-toluène-sulfonate d'amidon.

Pancirolli [29] a préparé un ester de la cellulose et de l'amidon de la façon suivante : l'amidon est estérifié par le chlorure de para-nitrobenzoyle, l'ester para-nitré obtenu est réduit, par le bisulfite de sodium, en para-aminobenzoate d'amidon. Ce composé peut être diazoté et copulé sur un naphтол.

Ralph et Neukon [30] ont étudié l'action de l'éthylène imine sur l'amidon de blé. Les auteurs ont obtenu une teneur en azote de 2,04 %.

Aucun auteur ne cite l'emploi d'une époxyamine pour aminer l'amidon.

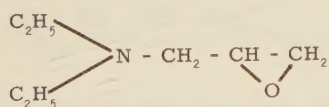
C. — Introduction au travail expérimental

Le bref exposé bibliographique précédent a mis en relief les deux procédés les plus susceptibles d'aminer les polymères hydroxylés.

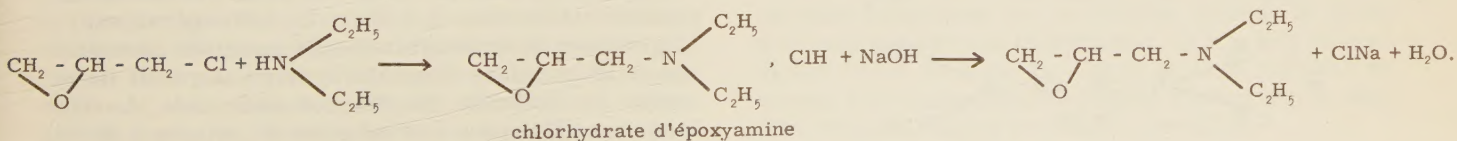
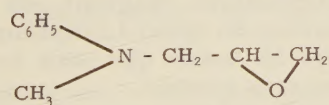
L'utilisation d'époxyamines, ayant donné d'excellents résultats sur la cellulose, semble être particulièrement recommandée pour l'alcool polyvinylique et l'amidon.

D'autre part, l'alcool polyvinylique, insensible aux acides dilués, peut être aminé par un aminoacétal pour obtenir une teneur en azote plus élevée que celle observée par les auteurs japonais [17 à 22].

Les époxyamines utilisées sont les mêmes que celles préparées par Montégudet [15], c'est-à-dire l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane :



et l'époxy-1,2-phényl-méthylamino-3-propane :



En plus de ces deux réactifs, nous avons employé l'oxyde de para-benzoylamino-styrène :



L'aminaldéhyde choisi est l'ω-diéthyl-aminopropional. Ce composé comporte une fonction aminée tertiaire ne réagissant pas sur la fonction aldéhydique. Il est utilisé par l'intermédiaire de son acétal diméthylé qui est très stable. Les quantités de réactif mises en jeu sont très supérieures à celles préconisées par les auteurs japonais [17 à 22].

Nous nous proposons, en outre, d'étudier les propriétés échangeuses d'ions des dérivés à haute teneur en azote en effectuant des courbes de neutralisation.

II. — PREPARATION DES REACTIFS AMINES DES POLYMERES HYDROXYLES

A. — Dérivés de l'époxy-1,2-amino-3-propane

Bibliographie. — La première synthèse de dérivés aminés contenant une fonction époxydique remonte à 1883, où Reboul [31] avait réussi à obtenir l'époxy-1,2-N-diéthylamino-3-propane, par action de l'épichlorhydrine sur la diéthylamine.

Montégudet [15] a repris la préparation de ce composé pour le fixer sur la cellulose, ainsi que d'autres dérivés N substitués de l'époxy-1,2-diméthylamino-3-propane et l'époxy-1,2-piperido-3-propane. D'autre part, il a tenté, sans y réussir, de préparer l'époxy-1,2-amino-3-propane, ce composé se polymérisant dès sa formation.

Montégudet cite une bibliographie très complète sur tous ces composés.

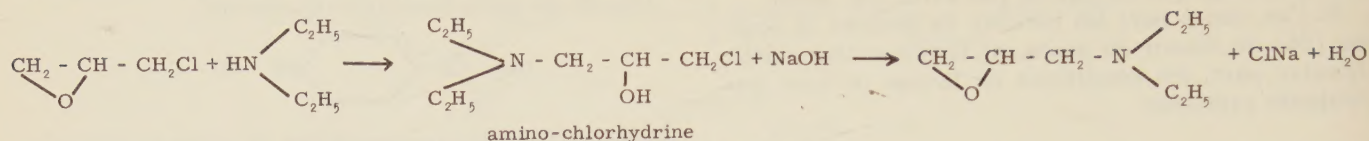
a) Préparation de l'époxy-1,2-N-N-diéthyl-amino-3-propane

La préparation de tous les dérivés N substitués de l'époxy-1,2-amino-3-propane s'effectue par la réaction d'Hofmann d'alcoylation des amines.

Le dérivé halogéné : l'épichlorhydrine, réagit sur les amines secondaires pour donner une époxyamine tertiaire.

Dans le cas de l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane, nous faisons réagir l'épichlorhydrine sur la diéthylamine :

Il est possible qu'il se produise aussi la réaction suivante :



mais ces deux réactions conduisent à l'époxyamine cherchée.

La préparation de l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane est la suivante :

200 grammes d'épichlorhydrine, 3 grammes d'eau et 156 grammes de diéthylamine sont mélangés dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux avec une bonne agitation. La température est maintenue légèrement au-dessous de 30° par de la glace. Au bout de quelques heures, il est nécessaire de chauffer pour maintenir cette température. Après 6 à 8 heures de réaction, le produit obtenu est extrait par agitation avec une solution de carbonate de potassium à 40 %. La couche supérieure est agitée avec 360 grammes de soude à 35 % pendant une heure. Il se produit une élévation de température que l'on doit combattre. Une grande quantité de chlorure de sodium précipite et il est préférable de filtrer le mélange avant la décantation, car le chlorure de sodium risque d'obstruer le robinet de l'ampoule à décantation. La couche est encore une fois séparée et agitée avec une solution de potasse à 50 %. Il ne doit plus y avoir de précipitation et la couche supérieure est séparée et distillée sous pression réduite.

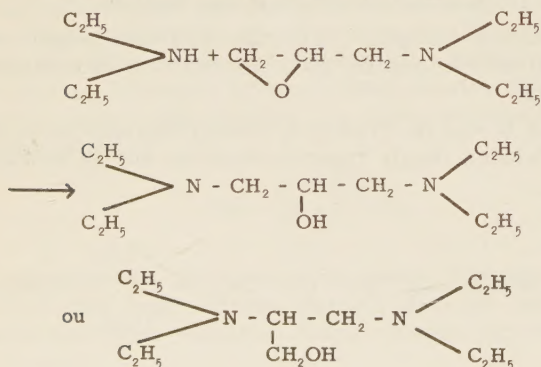
Nous avons obtenu 345 grammes d'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane, soit un rendement de 54 %.

C'est un liquide incolore, très mobile, d'odeur ammoniacale. Il est soluble dans l'eau en toute proportion à la température ordinaire; mais cette solubilité devient partielle pour des températures supérieures à 60°. La dissolution de l'époxyamine dans l'eau provoque une élévation de température.

Ses constantes physiques sont :

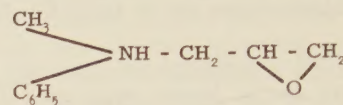
$$n_D^{25} = 1,4304 ; d_4^{25} = 0,887 ; \text{Eb}/4 \text{ mm} = 36^\circ ; \text{Eb}/760 \text{ mm} = 157^\circ.$$

Nous avons remarqué, au cours de la réaction, la formation du N-tétraéthyl-diamino-1,3-propanol et du N-N'-tétraéthyl-diamino-1,2-propanol-3, obtenus par action de la diéthylamine sur l'époxyamine :



Ces composés qui distillent à 95° ont été signalés par Reboul et Montégudet.

b) Préparation de l'époxy-1,2-N-phényl-N-méthylamino-3-propane :



106 grammes de monoéthylaniline, 100 grammes de méthanol et 100 grammes d'épichlorhydrine sont chauffés, à reflux, au bain-marie pendant 7 heures. Au bout de ce temps, toute l'épichlorhydrine a réagi.

L'alcool méthylique est chassé sous vide. Le produit de la réaction est agité pendant 2 heures avec 205 grammes de soude à 35 %. Après décantation, la couche supérieure est agitée avec une solution de potasse à 50 %; à nouveau séparée, puis distillée sous pression réduite.

Nous avons obtenu un rendement de 70 %.

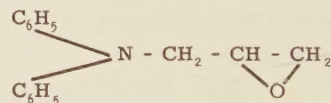
L'époxy-1,2-N-phényl-N-méthylamino-3-propane est un liquide un peu visqueux, légèrement jaunâtre qui bleuit légèrement à l'air par oxydation, au bout de plusieurs mois.

Il est très peu soluble dans l'eau, mais son chlorhydrate est soluble. Son odeur rappelle celle de la diméthylaniline.

Les constantes physiques trouvées sont :

$$n_D^{25} = 1,5620 ; \text{Eb}/8 \text{ mm} = 133^\circ.$$

c) Essai de préparation de l'époxy-1,2-N-diphénylamino-3-propane.



La facilité avec laquelle la monométhylaniline réagit sur l'épichlorhydrine, pouvait laisser supposer que la diphénylaniline réagirait sur l'épichlorhydrine pour donner un époxy-1,2-diphénylamino-3-propane. Or, tous les essais que nous avons effectués sont demeurés sans résultat.

Dans une première tentative, nous avons chauffé pendant 14 heures, à reflux, le mélange suivant : 17 grammes de diphénylamine, 24 grammes de méthanol et 12 grammes d'épichlorhydrine. Au bout de ce temps, le méthanol est évaporé sous vide. Le mélange est agité avec une solution de potasse à 50 %.

Aucun précipité de chlorure de potassium n'est observé. La couche supérieure est agitée avec de l'eau, puis mélangée à du méthanol à 70 %. Il y a une cristallisation, en feuillets. Les cristaux ont un point de fusion de 55°; ils ont toutes les propriétés de la diphénylamine (point de fusion : 56°).

Dans une deuxième tentative, nous avons chauffé, à reflux, 17 grammes de diphénylamine et 12 grammes de d'épichlorhydrine pendant 12 heures à 117° (point d'ébullition de l'épichlorhydrine).

Après un traitement identique au premier essai, nous avons obtenu de nouveau des cristaux de diphénylamine.

Cette non réactivité de la diphénylamine avec l'épichlorhydrine peut s'expliquer par l'empêchement stérique des deux noyaux benzéniques.

D. — Dérivés de l'oxyde de styrène

a) Préparation de l'oxyde de styrène

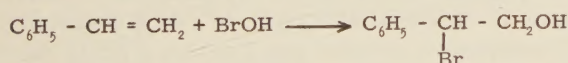
L'oxyde de styrène ou époxy- α - β -éthylbenzène est le plus simple des époxydes aromatiques.

Il est connu depuis 1905 où Fourneau et Tiffeneau [32] l'ont préparé en oxydant le styrène par l'iode, en présence d'oxyde mercurique. Il est possible d'obtenir l'oxyde de styrène par action de l'acide perbenzoïque [33], mais cette méthode ne permet d'obtenir que de petites quantités de produit.

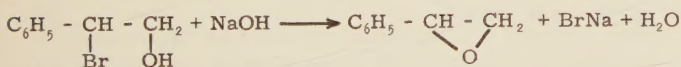
D'autres méthodes [34, 35] permettent d'obtenir des quantités plus importantes avec un rendement plus élevé. L'oxydation du styrène est réalisée par l'intermédiaire d'une halohydrine, soit une chlorhydrine [34], soit une bromhydrine [35].

Nous avons choisi la préparation de l'oxyde de styrène par l'intermédiaire de la bromhydrine, la manipulation du brome étant plus aisée au laboratoire que celle du chlore.

La bromhydrine du phénylglycol s'obtient par action de l'acide hypobromeux, présent dans l'eau de brome, sur le styrène :



La bromhydrine traitée par la soude donne l'oxyde de styrène :



Technique opératoire. — 260 grammes (2,5 moles) de styrène et 1 250 grammes d'eau sont portés à 90° et très fortement agités de façon à constituer une émulsion. 400 grammes de brome sont ajoutés au moyen d'une ampoule à brome dont l'extrémité est effilée et trempe dans le liquide réactionnel. Il est nécessaire de réaliser une agitation très efficace pour

éviter l'action directe du brome sur le styrène, ce qui donne du dibromo- α - β -éthylbenzène.

L'addition du brome demande 5 heures. Après l'arrêt de l'agitation, la bromhydrine décante au fond du ballon. Elle est soutirée et traitée par 100 grammes de soude dans 500 grammes d'eau.

Le mélange est chauffé avec agitation à 60°. L'oxyde de styrène qui forme maintenant la couche supérieure est distillé sous vide.

Le brevet indique qu'en opérant sur des quantités doubles de celles indiquées, le rendement est de 73 %.

Nous avons obtenu, après distillation, 230 grammes d'oxyde de styrène, soit un rendement de 77 %.

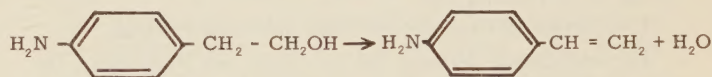
L'oxyde de styrène est un liquide incolore, d'odeur benzénique. Ses constantes physiques sont :

$$n_D^{25} = 1,5342 ; \text{Eb}/15 \text{ mm} = 85^\circ.$$

b) Préparation de l'oxyde de para-benzoyl-amido-styrène

Devant la facilité avec laquelle l'oxyde de styrène se fixe sur l'alcool polyvinylique (voir § III - C), nous avons essayé de préparer un dérivé aminé de l'oxyde de styrène : l'oxyde de para-amino-styrène. Cette préparation nous a amené à effectuer deux synthèses; celle du para-amino-styrène et celle de l'acide perbenzoïque.

Préparation du para-amino-styrène. — Le para-amino styrène a été obtenu par Sabetay et Mint-sou [36] par déshydratation de l'alcool para-amino-phényléthylque en présence de potasse :



L'alcool paraamino phényléthylque est distillé par fraction de 20 grammes avec 10 grammes de potasse finement pulvérisée sous un vide de 20 mm de mercure. Il distille du para-amino-styrène et de l'eau. Le distillat est repris à l'éther, séché sur sulfate de sodium; l'éther est évaporé et le para-amino-styrène est distillé sous pression réduite, avec quelques cristaux d'hydroquinone.

Le para-amino-styrène est un liquide jaunâtre, d'odeur d'aniline. Il cristallise dans la glace et, à l'état cristallisé, il peut se conserver plusieurs mois au froid.

Ses constantes physiques sont :

$$\text{Eb}/4 \text{ mm} = 98^\circ ; \text{Fusion} = 26^\circ ; n_D^{25} = 1,621.$$

Le rendement obtenu, après les distillations, est de 77 %.

Remarque. — Il faut prendre certaines précautions pendant la déshydratation de l'alcool para-amino-phényl-éthylque car la potasse attaque le pyrex à la température de l'expérience. Il y a lieu de surveiller l'état du fond du ballon et de le chauffer au moyen d'un bain d'air, ou mieux, d'effectuer la réaction dans un ballon en acier inoxydable.

Préparation du para-benzoylamino-styrène. — Le dérivé benzoylé du para-amino-styrène a été obtenu de la façon suivante :

1,3 gramme de para-amino-styrène est dissous dans 10 cm³ de benzène; 4 grammes de chlorure de benzoyle dans 10 cm³ de benzène sont ajoutés.

Le para-benzoylamino-styrène précipite immédiatement avec un léger échauffement. L'excès de chlorure de benzoyle reste soluble dans le benzène. Le produit est refroidi, filtré et recristallisé dans le méthanol à 80 %.

Le point de fusion trouvé est de 165° contre 161°, chiffre précédemment cité [37].

Le rendement, après recristallisation, est de 70 %.

Préparation de l'acide perbenzoïque. — L'acide perbenzoïque s'obtient par action du méthanolate de sodium sur le peroxyde de benzoyle. Il se forme du perbenzoate de sodium qui, traité par un acide, donne l'acide perbenzoïque [38] :



La réaction s'effectue en solution chloroformique à une température voisine de 0°. Le perbenzoate formé est extrait par de l'eau glacée. L'acide perbenzoïque est déplacé de son sel par une solution d'acide sulfurique en présence de glace, puis extrait par du chloroforme. La solution chloroformique d'acide perbenzoïque peut être utilisée directement pour l'oxydation du styrène, mais elle doit être conservée au froid et à l'obscurité.

L'oxygène utilisable est dosé par iodométrie.

Le rendement obtenu est de 65 %, en supposant le peroxyde de benzoyle, ce qui n'est jamais exact pour un produit non fraîchement préparé.

Oxydation du para-benzoylamino-styrène. — Certains auteurs [32] ayant préconisé l'oxydation du styrène en présence d'oxyde mercurique, nous avons effectué une tentative dans ce sens, sans résultat positif.

La meilleure méthode reste l'oxydation directe du para-benzoylamino-styrène par l'acide perbenzoïque [33, 39].

L'oxydation s'effectue par la solution chloroformique d'acide perbenzoïque précédemment préparée.

1,2 gramme de benzoylamino-styrène et 30 cm³ d'acide perbenzoïque en solution sont mis en contact à 0° pendant trois jours. Au bout de ce temps, le mélange qui est devenu brunâtre, est traité par la soude à 10 %, puis bien agité et décanté. La solution chloroformique est lavée plusieurs fois à l'eau, pour éliminer le perbenzoate de sodium.

La solution est séchée sur du sulfate de sodium anhydre et le chloroforme est évaporé sous vide. Il reste un faible résidu qui est ensuite recristallisé dans l'alcool éthylique à 80 % d'eau.

Nous avons obtenu une petite quantité d'une poudre cristalline qui fond à 120° en se polymérisant immédiatement après la fusion.

Le rendement est de l'ordre de 20 %.

Le dosage élémentaire donne :

	C %	H %	N %
Calculé	75,31	5,44	5,84
Trouvé	75,0	5,6	5,95

C. — Préparation de l'ω-N-N-diéthylamino-propionaldéhyde

Les aminoaldéhydes ont été étudiés par de nombreux auteurs. La plus ancienne préparée semble être la muscarine dont la synthèse a été réalisée par Berlinerbleau en 1884 [40].

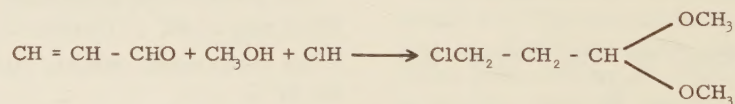
Quelques années plus tard, Fischer prépare l'ami-noacétaldéhyde [41] et Wohl [42] réalise la synthèse de plusieurs aminoaldéhydes par hydrolyse acide de l'aminoacétal correspondant. Ce dernier obtient notamment l'aminopropionaldéhyde [43] et l'ω-diéthyl-amino-propionaldéhyde [44].

Voet [45] reprend les préparations de Wohl et améliore les rendements. Il a, en outre, préparé d'autres composés N-substitués de l'amino-propionaldéhyde.

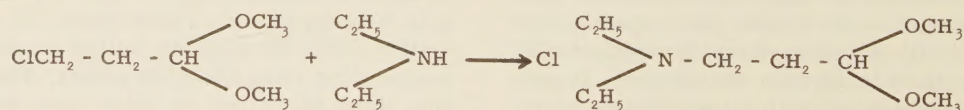
C'est la méthode indiquée par Voet que nous avons suivie pour obtenir l'ω-diéthylamino-propionaldéhyde.

Le premier stade de la préparation consiste à obtenir le dérivé diméthylé de l'ω-chloropropional.

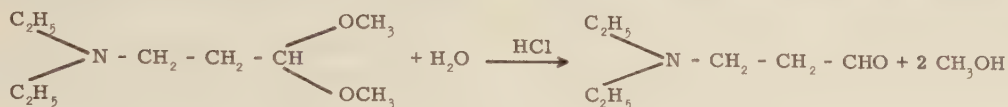
Ce composé se prépare par fixation d'acide chlorhydrique gazeux sur l'acroléine et le méthanol :



L'ω-chloropropional est traité par la diéthylamine (réaction d'Hofmann) conduisant à l'acétal diméthylé de l'ω-diéthylamino-propional :

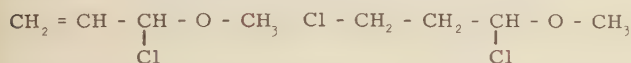


L' ω -diéthylamino-propionaldéhyde s'obtient facilement par hydrolyse de l'acétal par l'acide chlorhydrique concentré :



Technique opératoire

a) *Préparation de l'acétal diméthylé de l' ω -chloropropional.* — 56 grammes d'acroléine (1 mole) et 64 grammes de méthanol (2 moles) sont refroidis dans de la glace. Dans ce mélange, un courant d'acide chlorhydrique gazeux est envoyé à une vitesse telle que l'élévation de température ne dépasse pas 10°. Lorsque la quantité d'acide chlorhydrique absorbée atteint 36,5 grammes (1 mole), le passage du gaz est arrêté. Le mélange est laissé décanter. Deux couches se séparent; la couche inférieure, la plus importante, est presque entièrement constituée par l'acétal diméthylé de l' ω -chloropropional; la couche supérieure contient surtout les oxydes mono et dichlorés qui se forment dans la réaction :



Les deux couches sont agitées avec une solution de carbonate de sodium à 20 %. Les oxydes mono et dichlorés sont complètement hydrolysés. La couche inférieure contenant l'acétal est séparée et distillée sous vide.

L'acétal diméthylé du chloropropional est obtenu avec un rendement de 53 %.

Ses constantes physiques sont :

$$\text{Eb}/25 \text{ mm} = 62^\circ ; n_D^{25} = 1,4175.$$

b) *Préparation de l'acétal diméthylé de l' ω -diéthylamino-propional.* — 15 grammes d' ω -chloropropional et 20 cm³ de diéthylamine sont chauffés en tube scellé à 100° pendant 100 heures.

Après la réaction, nous avons remarqué dans le tube de magnifiques cristaux de chlorhydrate de l'aminopropional. Ce chlorhydrate est traité par une solution de soude à 30 %. L'aminopropional est relargué, séparé et distillé sous pression réduite.

Nous avons obtenu 11 g d'acétal diméthylé de l' ω -aminopropional.

Le rendement est de 62 %.

Ses constantes physiques sont :

$$\text{Eb}/760 \text{ mm} = 194^\circ ; \text{Eb}/25 \text{ mm} = 90^\circ ; n_D^{25} = 1,4220.$$

c) *Hydrolyse de l'acétal diméthylé.* — L'acétal peut être hydrolysé directement au contact de l'alcool polyvinyle. Cependant, nous avons préparé le diéthylamino propionaldéhyde par hydrolyse séparée.

L'acétal est mis en contact à huit ou dix fois son volume d'acide chlorhydrique concentré.

Au bout de quelques heures, l'acide chlorhydrique est évaporé sous vide. Le résidu est étendu d'un peu

d'eau. Les dernières traces d'acide sont rapidement éliminées par l'oxyde d'argent. Le liquide est filtré. Le filtrat est évaporé sous vide, laissant le diéthylaminopropionaldéhyde.

C'est un liquide d'odeur aldéhydrique.

L'azote est dosé.

N %	Théorique	10,81,
	Trouvé	10,70.

III. — REACTIONS AVEC L'ALCOOL POLYVINYLE

L'alcool polyvinyle est un polymère synthétique dont la formule est :



Le monomère, l'alcool vinylique n'étant pas stable et s'isomérisant en acétaldéhyde dès qu'il est formé, l'alcool polyvinyle est obtenu par hydrolyse en milieu acide ou basique de l'acétate de polyvinyle.

Les alcools polyvinyliques d'origine industrielle ne sont généralement pas complètement désacétylés. Pour certains, l'hydrolyse n'est que ménagée et la présence des groupes acétyles confère au polymère des propriétés intermédiaires entre celles de l'acétate de polyvinyle et celles de l'alcool polyvinyle.

Lorsque l'alcool polyvinyle est suffisamment désacétylé, il est soluble dans l'eau, l'éthanolamine, l'éthylène diamine, mais totalement insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels.

L'alcool polyvinyle est très sensible aux températures élevées et, à partir de 130°, il commence à se décomposer.

Nous avons utilisé, dans toutes nos expériences, un alcool polyvinyle commercial. Son degré de polymérisation est élevé, de l'ordre de 10 000. La désacétylation de l'acétate de polyvinyle est presque complète, l'indice de saponification n'est que de 10, correspondant à un groupe acétyle pour trente groupes oxhydriles libres.

A. — Réactions de la fonction époxydique avec l'alcool polyvinyle

Parmi les composés époxydiques, l'oxyde d'éthylène est le plus simple et le plus employé.

L'oxyde d'éthylène se fixe sur l'alcool polyvinylique comme sur la cellulose.

Il se forme le dérivé hydroxyéthylé suivant le schéma classique :



Un grand nombre de publications ont été faites sur ce sujet et il faut citer, en premier, la thèse réalisée par Lagache [46].

Champetier et Lagache [47] recommandent d'effectuer la réaction en phase homogène, en faisant barboter de l'oxyde d'éthylène gazeux sur de l'alcool polyvinylique dissous dans de la potasse normale.

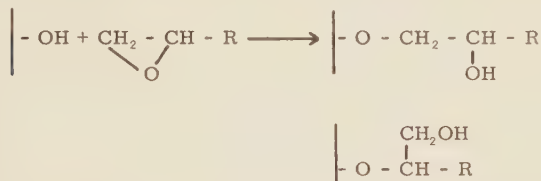
Cohen et Howard [48] ont préparé de l'alcool polyvinylique dans les mêmes conditions et ont tenté de voir si l'oxyde d'éthylène donne des chaînes latérales par polycondensation.

D'autres époxydes tels que l'oxyde de propylène [49], par exemple, ont été fixés sur l'alcool polyvinylique.

L'oxyde de styrène a été fixé récemment par des auteurs allemands [50] mais ils n'obtiennent que des masses gélatineuses non purifiées et non analysées.

B. — Fixation des époxyamines

Les époxydes asymétriques peuvent se fixer sur les oxyhydriles suivant deux possibilités, suivant le côté par lequel s'ouvre l'hétérocycle :



Cette réaction n'implique pas une disparition de fonction oxyhydrile, bien que la fonction initiale disparaisse.

Il s'agit d'une réaction de substitution ou d'addition. Mais, pour rester dans le vocabulaire usuel, nous parlerons toujours de degré de substitution.

Cette réaction ne semble pas être la seule à se produire; en effet, il apparaît, ainsi que nous le montrons au chapitre VI, que les époxyamines s'isomérisent facilement en aldéhyde et en cétone et donnent des ponts « acétal ».

Mais, comme il n'est pas possible de déterminer dans quelles mesures ces autres réactions interviennent, nous admettrons dans nos calculs que les réactions citées plus haut, sont les seules à se produire.

TECHNIQUE OPERATOIRE

1. — PRÉPARATION DE L'ALCOOL POLYVINYLIQUE SODÉ

L'alcool polyvinylique est traité par trois fois son poids de solution de soude à une concentration de

200 grammes par litre, puis bien essoré avec une presse jusqu'à trois fois le poids initial d'alcool polyvinylique.

Il est nécessaire de préparer l'alcool polyvinylique sodé immédiatement avant son emploi, car il s'altère au bout de quelques jours en donnant un produit brunâtre, insoluble dans l'eau.

La nature chimique de ce dérivé sodé n'est pas définie d'une manière certaine. Certains auteurs [51] supposeraient qu'il y ait formation d'un alcoolate :



d'autres pencheraient plutôt pour l'obtention d'un simple dérivé d'addition [52] :



2. — PRÉPARATION DES DÉRIVÉS *N-N-diéthyl-amino-hydroxy-propyles* de l'alcool polyvinylique

a) Réaction en milieux hétérogènes

Nous avons effectué plusieurs essais, de façon à déterminer sur la réaction :

- l'influence du temps de lavage;
- l'influence de la température et du temps de réaction;
- l'influence de la concentration de la solution de soude utilisée pour la préparation de l'alcool polyvinylique sodé.

Dans ce qui suit, le degré de substitution topochimique par motif vinylique est déterminé d'après la teneur en azote.

Il existe une relation simple entre ces deux grandeurs.

Soit x , le degré de substitution et y , la teneur en azote, nous avons :

$$y = \frac{14x}{129x + 44}, \quad (1)$$

14 étant le poids atomique de l'azote,
129 le poids moléculaire de l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane,

44 le poids moléculaire du motif $-\underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2-$.

La courbe (1) est tracée sur la figure 1; c'est une branche d'hyperbole équilatère. Elle permet de déduire graphiquement le degré de substitution de la teneur en azote.

L'azote est dosé par la méthode de Kjeldahl, suivant les indications données par Veibel [53]; l'attaque sulfurique des échantillons est catalysée par de l'oxyde mercurique.

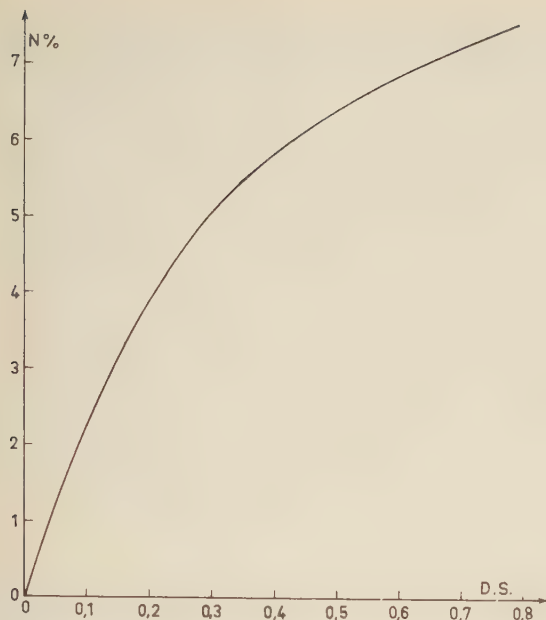


FIG. 1. — Teneur en azote, en fonction du degré de substitution, de l'alcool polyvinylique N-N-diéthylamino hydroxypropylé

Influence du temps de lavage. — 3 grammes d'alcool polyvinylique sodé et 5 grammes d'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane sont portés dans une étuve thermostatée à 100° pendant trois heures.

Après la réaction, le produit est rincé à l'eau de façon à enlever toute la soude. Lorsque l'eau qui reste en contact avec l'alcool polyvinylique a un pH neutre, le rinçage est terminé.

Le produit est ensuite lavé à l'éthanol, à chaud, au moyen d'un extracteur Soxhlet [2] pendant 16 heures pour l'échantillon n° 2 et 32 heures pour l'échantillon n° 3. L'échantillon n° 1 n'est pas lavé.

Les échantillons sont traités à l'éther anhydre, puis séchés dans un dessiccateur à vide phosphorique, pendant une nuit. L'azote est dosé et nous obtenons:

Numéro des échantillons :	1	2	3
Temps de lavage :	0 h	16 h	32 h
Teneur en azote :	6,4 %	6,1 %	6,1 %

Au bout de 16 heures de lavage, la teneur en azote ne varie plus d'une manière mesurable.

Cependant, une très légère coloration jaunâtre de l'éther de séchage laissait supposer que l'alcool n'entraînait pas la totalité de l'époxyamine n'ayant pas réagi.

Sur un autre échantillon, obtenu après un temps de réaction de deux heures, nous avons refait des essais de lavage à l'éther.

Une partie de cet échantillon est simplement rincée à l'éther, l'autre est lavée à l'éther au Soxhlet pendant 20 heures.

La teneur en azote trouvée dans ces deux fractions est de 5,9 %.

Le lavage à l'éther n'entraîne donc pas une baisse de la teneur en azote.

Influence du temps de réaction et de la température. — Afin de déterminer les conditions optima de fixation de l'époxyamine sur l'alcool polyvinylique, nous avons préparé plusieurs échantillons d'alcool polyvinylique aminé, en faisant varier la température et le temps de réaction.

Tous ces produits sont obtenus de la manière suivante :

3 grammes d'alcool polyvinylique sont mis en contact avec 5 grammes d'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane.

Le tout est chauffé à des températures de 60°, 80°, 100°, pendant des temps variant de 1 heure à 4 heures.

Les différents échantillons sont rincés à l'eau pour éliminer la soude, lavés au Soxhlet à l'éthanol pendant 16 heures et séchés comme précédemment.

Les résultats des dosages d'azote sont exposés dans le tableau I.

D.S. est le degré de substitution déduit de la teneur en azote au moyen de la courbe de la figure 1.

TABLEAU I

Température	60°		80°		100°	
	N %	D.S.	N %	D.S.	N %	D.S.
1 heure			0,55	0,02	1,85	0,08
2 heures	1,1	0,05	1,45	0,07	5,90	0,42
3 heures	2,3	0,1	3,2	0,15	6,10	0,44
4 heures	2,8	0,13	4,5	0,25	6,30	0,48
5 heures	4,5	0,26				

La figure 2 représente les courbes obtenues avec ces résultats.

Nous constatons que le degré de substitution le plus élevé est obtenu en chauffant à 100° pendant 4 heures, mais déjà, au bout de deux heures, la plus grande partie de l'époxyamine s'est fixée.

Le rendement en époxyamine fixée est de 30 % pour 6,3 % d'azote.

Influence de la concentration de la soude utilisée pour préparer l'alcool polyvinylique sodé. — L'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane a une réaction basique; de ce fait, la soude n'est peut-être pas indispensable à l'amination de l'alcool polyvinylique. Nous avons étudié l'effet de la concentration de la solution de soude sur la réaction.

L'échantillon n° 1 a été préparé sans soude; l'alcool polyvinylique est imbibé de son poids d'eau et mis en contact avec l'époxyamine.

Les autres échantillons sont obtenus à partir d'alcool polyvinylique sodé avec des solutions de soude dont la concentration de la soude varie de 40 grammes à 250 grammes par litre.

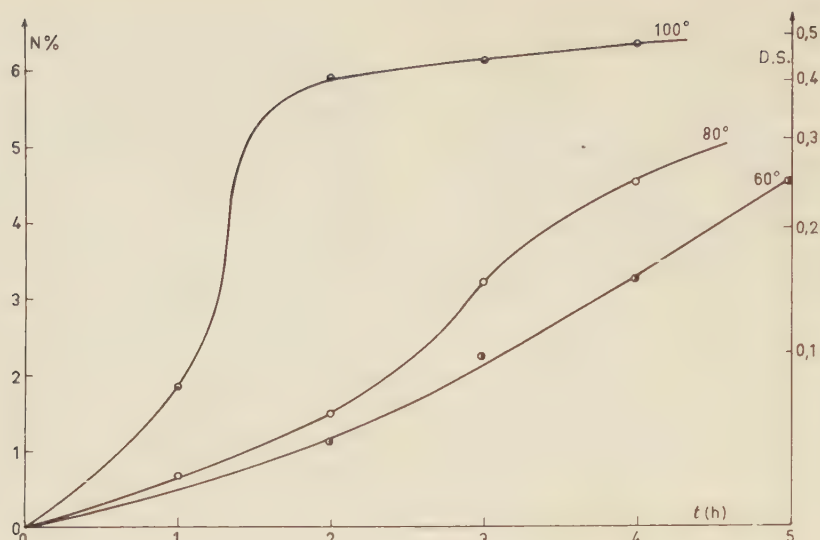


FIG. 2. — Teneur en azote, de l'alcool polyvinylique N-N-diéthylamino hydroxypropylé en fonction du temps de réaction et de la température.

Les conditions de réaction sont : 100 °C pendant 3 heures; les conditions de lavage et de séchage sont les mêmes que précédemment.

Les résultats sont exposés dans le tableau II.

TABLEAU II

N° des échantillons	Concentration de la soude (g/l)	N %	D.S.
1	0	5,2	0,32
2	40	5,3	0,33
3	100	5,45	0,35
4	150	5,8	0,4
5	200	6,1	0,45
6	250	6,0	0,42

Contrairement à ce qu'avait observé Montegudet [15] sur la cellulose, l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane se fixe sur l'alcool polyvinylique, en l'absence de soude [54].

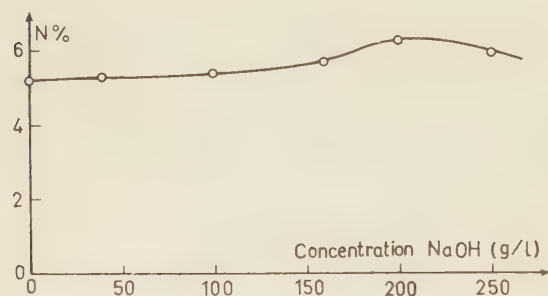


FIG. 3. — Influence de la concentration de la soude sur la teneur en azote de l'alcool polyvinylique N-N-diéthylamino hydroxypropylé

La figure 3 montre que la soude n'apporte qu'une très légère amélioration du rendement de la réaction.

Ce rendement est maximum pour une concentration en soude de 200 grammes par litre; concentration pour laquelle le gonflement de l'alcool polyvinylique est le plus élevé. Il semble donc que la soude agit surtout en favorisant la pénétration de l'époxyamine dans l'alcool polyvinylique.

Afin d'augmenter le degré de substitution de l'époxyamine sur l'alcool polyvinylique, nous avons effectué un essai en tube scellé à 80° pendant 10 heures. La teneur en azote atteint 5,9 %, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,42.

Propriétés des différents alcools polyvinyliques aminés préparés. — Ce sont des solides amorphes, légèrement jaunâtres, insolubles dans l'eau et les autres solvants de l'alcool polyvinylique, aminé gélatineux et transparent.

b) Réaction en milieu homogène

Les réactions effectuées jusqu'alors consistaient à faire réagir sur l'alcool polyvinylique en milieu hétérogène. Il était intéressant, l'alcool polyvinylique étant soluble dans l'eau, de faire réagir l'époxyamine sur une solution aqueuse d'alcool polyvinylique.

Une solution à 3 %, facilement reprecipitable, a été préparée. 30 cm³ de cette solution, soit environ 1 gramme d'alcool polyvinylique et 6 grammes d'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane ont été chauffés à l'ébullition pendant 4 heures avec agitation. Il est nécessaire d'agiter la solution; l'époxyamine, étant moins soluble dans l'eau à 100° qu'à 20°, a tendance à décanter en surface.

Après la réaction, la solution est devenue jaunâtre. Il n'y a pas eu de précipitation du polymère par insolubilisation.

L'alcool polyvinylique de la solution est reprécipité par l'acétone suivant la méthode décrite au § 3c, le polymère est lavé à l'éthanol au Soxhlet pendant 16 heures.

L'azote est dosé et la teneur en azote trouvée est de 1,3 %, soit un degré de substitution de 0,04. Cette teneur est assez faible par rapport aux 5,9 % obtenus avec la réaction en milieu hétérogène.

Le rendement en époxyamine fixée n'est que de 4 % au lieu de 20 % avec une teneur en azote de 5,9 %.

Ce faible pourcentage d'azote fixé peut s'expliquer par la présence d'une grande quantité d'eau qui réagit sur l'époxyamine au même titre, et peut-être davantage, que l'alcool polyvinylique.

La faible concentration d'alcool polyvinylique intervient aussi dans ce phénomène.

c) Réaction en milieu acide

Il est possible de fixer un époxyde sur un groupe oxhydrile en milieu acide [55].

Aussi avons-nous essayé de fixer l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane en milieu acide.

Une solution légèrement acide de sulfate d'époxyamine est préparée en mélangeant 20 cm³ d'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane et 30 cm³ d'acide sulfurique à 20 %.

14 cm³ de cette solution sont ajoutés à 3 grammes d'alcool polyvinylique. Le mélange est chauffé pendant 3 heures à 100°. Après les lavages habituels, la teneur en azote dosée n'est que de 0,3 %.

Ce résultat est trop faible pour que l'on puisse tirer une conclusion valable de l'expérience.

d) Préparation de membrane d'alcool polyvinylique aminé

Afin de constituer une membrane perméable comportant des groupements échangeurs d'ions, nous avons fixé l'époxyamine sur une feuille d'alcool polyvinylique.

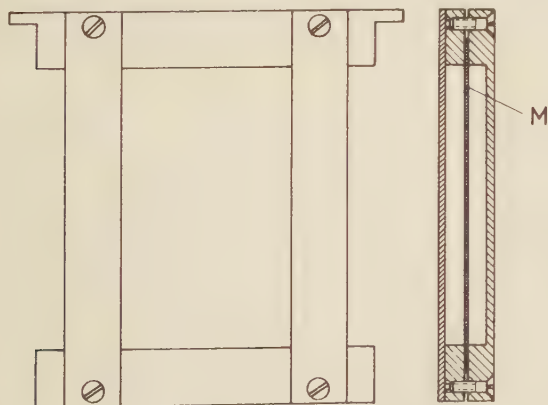


FIG. 4. — Cadre en acier inoxydable pour l'amination d'une membrane d'alcool polyvinylique
M : membrane

Nous avons opéré de la façon suivante :

Une feuille d'alcool polyvinylique de 250 μ d'épaisseur a été mise à gonfler dans un peu d'eau, puis fixée entre les mâchoires d'un cadre en acier inoxydable (voir fig. 4). Ce cadre est placé dans une cuve remplie d'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane et chauffé à l'étuve à 100° pendant 4 heures.

Après la réaction, la membrane est lavée dans un Soxhlet à l'alcool éthylique pendant 16 heures et séchée sous vide.

La membrane est légèrement jaunâtre, insoluble dans l'eau où elle gonfle fortement.

Sa teneur en azote est de 3,1 %, soit un degré de substitution de 0,15 par motif vinylique.

3. — PRÉPARATION DE DÉRIVÉS N-PHÉNYL-N-MÉTHYLAMINO-HYDROXY-PROPYLÉS DE L'ALCOOL POLYVINYLIQUE

La fixation de l'époxy-1,2-phényl-méthyl-amino-3-propane pose des problèmes particuliers par suite des propriétés de ce composé.

Tout d'abord, il est moins réactif et plus stable que l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane et il est nécessaire de chauffer plus longtemps. Une élévation de la température n'est pas souhaitable car elle provoque une dégradation de l'alcool polyvinylique.

L'époxy-1,2-phényl-méthylamino-3-propane est une amine aromatique; ses propriétés basiques sont beaucoup plus faibles que celles des amines aliphatiques et les résultats ci-dessous montrent la nécessité absolue de partir d'alcool polyvinylique sodé pour obtenir une fixation notable.

L'époxy-1,2-phényl-méthylamino-3-propane est insoluble dans l'eau; il pénètre mal dans les grains d'alcool polyvinylique et il est nécessaire de reprécipiter l'alcool polyvinylique de façon à obtenir des flocons très fins.

Le solvant utilisé pour le lavage au Soxhlet n'est pas l'éthanol, mais le dioxanne qui est un meilleur solvant du polymère de l'époxy-1,2-phényl-méthylamino-3-propane.

Nous avons effectué les résultats suivants :

a) 1 gramme d'alcool polyvinylique et 7 grammes d'époxy-1,2-phényl-méthylamino-3-propane sont chauffés à 100 °C pendant 4 heures.

La teneur en azote est de 0,3 %, soit un degré de substitution de 0,01. Ce chiffre est trop faible pour que l'on puisse tirer une conclusion.

b) 3 grammes d'alcool polyvinylique sodé (concentration de la soude : 200 grammes par litre) et 7 grammes d'époxy-1,2-phényl-méthylamino-3-propane sont chauffés dans les mêmes conditions. La teneur en azote est de 1,2 %, soit un degré de substitution de 0,04; ce qui est encore négligeable par rapport à ce que nous avons obtenu avec l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane.

c) L'alcool polyvinylique est d'abord reprécipité avant d'être alcalinisé par la soude.

La méthode de précipitation a été mise au point par Nicco [56].

5 grammes d'alcool polyvinylique sont gonflés de méthanol (quelques gouttes), puis dissous dans 140 cm³ d'eau par chauffage au bain-marie. Le méthanol s'évapore et la solution devient rapidement claire. Après refroidissement, une solution d'acétone est ajoutée jusqu'à l'apparition d'un léger trouble. Cette solution est versée dans de l'acétone avec une vigoureuse agitation, de telle façon que la teneur finale en acétone soit de 70 %. Quelques centimètres cubes de solution 0,001 N d'un électrolyte fort (du chlorure de potassium, par exemple) empêchent la formation de masses gélatineuses.

Dans ces conditions, l'alcool polyvinylique précipite en flocons. Ceux-ci sont centrifugés, lavés à l'acétone et à l'éther anhydre, puis séchés sous vide phosphorique.

L'alcool polyvinylique ainsi purifié est alcalinisé par la soude (à une concentration de 200 grammes par litre).

6 grammes du dérivé alcalin et 10 grammes d'époxy-1,2-phényl-méthylamino-3-propane sont chauffés à 90° pendant 5 heures.

Le polymère obtenu est légèrement jaunâtre, insoluble dans l'eau et les autres solvants de l'alcool polyvinylique. Sa teneur en azote est de 4,0 %, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,23.

d) Pour obtenir une fixation de l'époxy-1,2-phényl-méthylamino-3-propane sans employer de soude, nous avons essayé de faire réagir ce composé sur l'alcool polyvinylique gonflé de son poids de méthanol.

1 gramme d'alcool polyvinylique gonflé de méthanol et 7 grammes d'époxyamine sont chauffés à 100° pendant 5 heures. La teneur en azote n'est que de 1,0 %, soit un degré de substitution de 0,03.

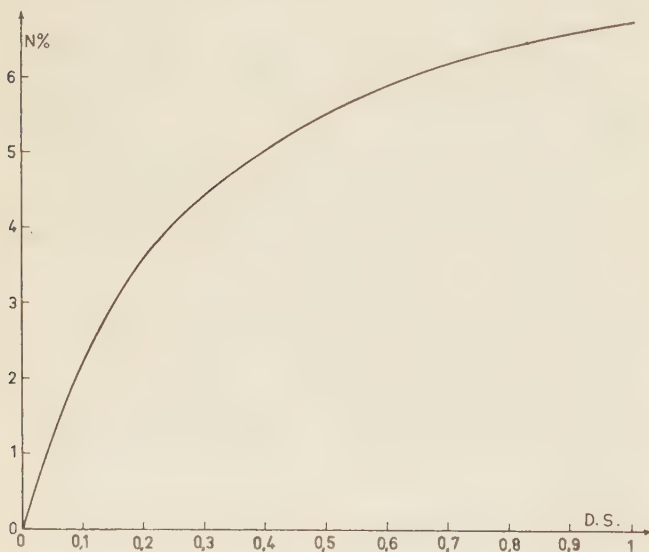


Fig. 5. — Teneur en azote, en fonction du degré de substitution, de l'alcool polyvinylique N-N-phénylméthylamino hydroxypropylé

En opérant en tube scellé pour éviter l'évaporation du méthanol, pendant 24 heures à 100°, la teneur en azote n'a pas augmentée.

La réaction dépend surtout de la division des grains d'alcool polyvinylique et de la basicité du milieu.

Tous les degrés de substitution calculés ici ont été obtenus graphiquement à partir de la courbe de la figure 5 qui traduit la relation entre la teneur en azote et le degré de substitution x :

$$y = \frac{14x}{163x + 44}$$

PROPRIETES TINCTORIALES DES DERIVES OBTENUS

Le principal intérêt industriel de l'amination de l'alcool polyvinylique est l'amélioration de ses propriétés tinctoriales.

Le vinylon, fibre synthétique obtenue par action du formol sur l'alcool polyvinylique, pourra fixer les colorants acides de la laine s'il contient des groupements aminés.

Nous avons effectués des essais de coloration des alcools polyvinyliques aminés et d'un formal polyvinylique préparé à partir d'alcool polyvinylique aminé.

Les colorants utilisés sont la tartrazine, le vert d'alizarine J, le jaune naphthol S, etc.

Nous avons employé un bain contenant de petites quantités de sulfate de sodium et d'acide sulfurique.

Les alcools polyvinyliques se colorent très rapidement et la teinture résiste au lavage à l'eau.

Le formol polyvinylique aminé ne déteint pas à l'eau chaude, contrairement au témoin qui se décolore rapidement.

C. — Préparation d'un dérivé phénylhydroxyéthylé de l'alcool polyvinylique

L'addition de l'oxyde de styrène sur une fonction oxydrique donne un dérivé phénylhydroxyéthylé [57].



1°) Nous avons fait réagir l'oxyde de styrène sur l'alcool polyvinylique alcalinisé par la soude, dans les mêmes conditions que pour les époxyamines.

Ainsi, 3 grammes d'alcool polyvinylique sodé et 5 grammes d'oxyde de styrène sont chauffés à 90° pendant 5 heures.

Le produit de la réaction a des propriétés complètement différentes de celles de l'alcool polyvinylique. Il est pratiquement insoluble dans l'eau qui provoque une contraction du polymère. En revanche, il est soluble dans les solvants organiques usuels tels que l'éthanol, l'acétone, l'éther, le dioxanne,

l'acétate d'éthyle, etc. La solubilité dans ces solvants est plus grande à chaud qu'à froid et, au refroidissement, il y a apparition d'un trouble et, dans certains cas, formation d'un coacervat.

Le meilleur solvant est le N-diméthyl-formamide qui peut dissoudre à froid une grande quantité de polymère pour donner une solution jaune et visqueuse.

Il n'est pas possible d'utiliser le lavage au Soxhlet pour purifier le polymère.

Aussi, pour obtenir un produit pur, nous avons effectué les opérations suivantes.

Le polymère est d'abord lavé à l'alcool éthylique à 70 % pour enlever la plus grande partie de l'oxyde de styrène n'ayant pas réagi, puis à l'eau, pour enlever la soude. Ces lavages ne constituent qu'une purification grossière. Il est nécessaire d'effectuer une dissolution et reprecipitation pour obtenir un produit pur.

Le polymère est dissous dans 100 cm³ de N-diméthylformamide. La solution est additionnée de N-diméthylformamide à 50 % d'eau jusqu'à l'apparition d'un léger trouble. La solution est alors versée dans un grand excès d'eau avec une très forte agitation.

L'alcool polyvinylique phénylhydroxyéthylé précipite sous forme de flocons qui, après filtration, sont lavés à grande eau. Après une seule précipitation, le polymère est légèrement jaunâtre. Il est nécessaire de refaire une autre reprecipitation pour obtenir un produit blanc.

Après séchage, le polymère est soumis à un dosage élémentaire du carbone et de l'hydrogène :

$$C = 71,8 \%, \quad H = 7,5 \%.$$

Le degré de substitution est de 0,8 par motif vinylique.

Un autre échantillon a été préparé dans les conditions suivantes :

20 grammes d'alcool polyvinylique traité par la soude et 20 grammes d'oxyde de styrène sont chauffés à 100° pendant 1 heure 30 minutes et purifiés comme précédemment. Le dosage du carbone et de l'hydrogène est sensiblement identique au précédent :

$$C = 71 \%, \quad H = 7,8 \%.$$

Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un grand excès d'oxyde de styrène, ni de chauffer pendant très longtemps pour obtenir le degré de substitution maximum.

Le degré de substitution a été déduit graphiquement de la courbe de la figure 6 qui exprime les relations entre les teneurs en carbone et en hydrogène et le degré de substitution.

Cette courbe a pour équation :

Teneur en carbone :

$$y = \frac{24 + 96x}{44 + 120x}.$$

La variation de la teneur en hydrogène étant trop

faible, les degrés de substitution ont été déduits d'après la teneur en carbone :

Teneur en hydrogène :

$$y' = \frac{4 + 8x}{44 + 120x}.$$

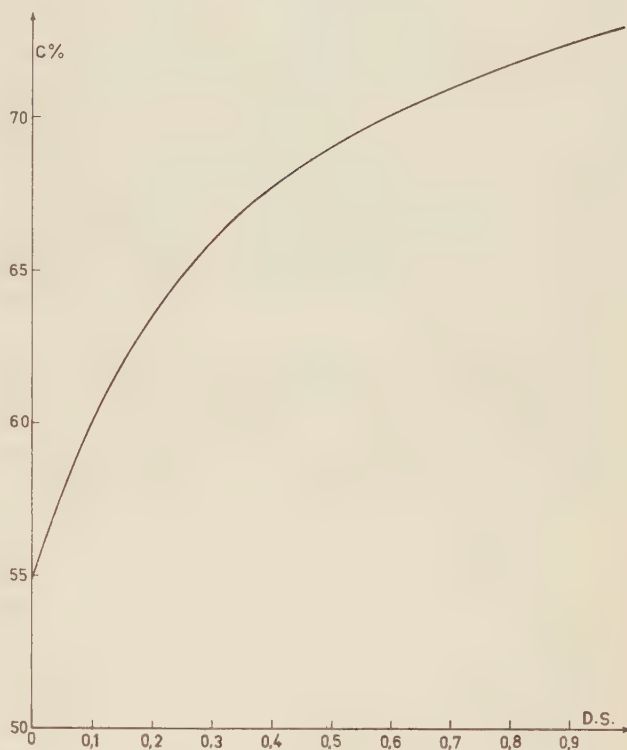


FIG. 6. — Teneur en carbone, en fonction du degré de substitution, de l'alcool polyvinylique phénylhydroxy éthylé

2°) Action de l'oxyde de styrène en milieu neutre.

— Afin d'éviter l'action de la soude sur l'alcool polyvinylique, nous avons tenté de faire réagir l'oxyde de styrène sur l'alcool polyvinylique gonflé de son poids d'eau. Au bout de 5 heures de réaction à 90°, l'aspect du polymère n'a pas changé. Après un lavage au Soxhlet à l'éthanol, nous retrouvons l'alcool polyvinylique. Le dosage du carbone et de l'hydrogène trouvé correspond à celui de l'alcool polyvinylique. Le résultat de cette réaction est négatif.

En remplaçant l'eau par le méthanol pour gonfler l'alcool polyvinylique, le méthanol est un solvant de l'oxyde de styrène, le résultat de la réaction n'est pas meilleur.

La soude est indispensable pour catalyser la réaction, ce qui est normal, l'oxyde de styrène ne donnant, par lui-même, aucune alcalinité au milieu.

3°) Nitration de l'alcool polyvinylique phénylhydroxyéthylé. — L'action de l'acide nitrique sur le dérivé précédemment obtenu permet, à la fois, l'estérification et la nitration du noyau aromatique.

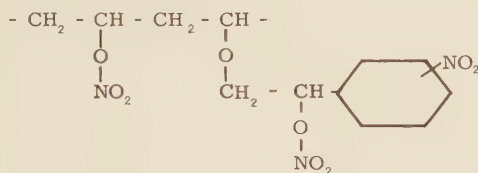
Nous avons effectué cette nitration par la méthode préconisée par Aubertein et Lafond [58] pour la nitration de l'alcool polyvinylique.

150 grammes nitrique fumant sont refroidis à -10° . 5 grammes d'alcool polyvinylique phénylhydroxyéthylé, de degré de substitution de 0,8, sont ajoutés lentement avec agitation. Aubertein et Lafond recommandent d'opérer à -10° pour éviter l'inflammation de l'alcool polyvinylique.

Le dérivé nitré formé se dissout dans l'acide nitrique au fur et à mesure de sa formation. Deux heures après l'addition du dérivé phénylhydroxyéthylé, l'acide nitrique est dilué par quatre fois son poids de glace. Le dérivé nitré précipite. Il est filtré, lavé à l'eau, puis avec une solution de carbonate de sodium pour éliminer toute trace d'acide nitrique, enfin à l'eau pure. Après séchage, l'azote est dosé (micro-Dumas). La teneur en azote trouvée est de 11,6 %.

Dans les conditions de l'expérience, il est probable que les groupes oxhydriles sont estérifiés et les noyaux aromatiques sont mononitrés en para et en ortho.

Le dérivé nitré doit répondre à cette formule :



En tenant compte du degré de substitution de 0,8 en groupe phénylhydroxyéthylé, la teneur en azote calculée de ce composé théorique est de 11,5 %, en parfait accord avec le résultat expérimental.

D. — Action de l'oxyde de para-benzoylamino-styrène

L'action de ce composé sur l'alcool polyvinylique a été étudié dans des conditions identiques à celles de la fixation de l'oxyde de styrène. Toutefois, en raison de la très petite quantité d'oxyde de para-benzoylamino styrène dont nous disposions, seulement 1 gramme d'alcool polyvinylique sodé et 1 gramme de réactif ont été mis en réaction.

Afin d'homogénéiser le mélange, 2 cm³ d'éthanol ont été ajoutés. La réaction a été conduite à 80° pendant 5 heures.

Après plusieurs lavages à l'alcool éthylique, le produit obtenu présente une grande ressemblance avec l'alcool polyvinylique. Le dosage de l'azote a indiqué un pourcentage de 0,2.

Ce résultat est trop faible pour que l'on puisse tirer une conclusion valable de l'expérience.

E. — Acétalisation de l'alcool polyvinylique par l' ω -diéthylamino-propionaldéhyde

La préparation des acétals polyvinyliques [59] s'effectue en milieu acide et souvent en milieu acide chlorhydrique concentré. Il est donc possible d'effectuer en une seule opération l'hydrolyse de l'acétal diméthylé de l' ω -diéthylamino propional et l'acétalisation de l'alcool polyvinylique.

Nous avons opéré suivant le processus suivant.

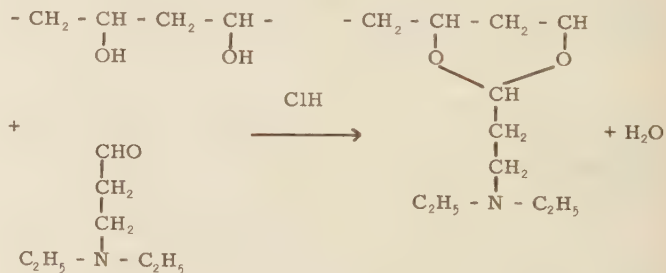
2 grammes d'alcool polyvinylique sont dissous dans 10 grammes d'eau et 10 grammes d'acide chlorhydrique concentré. 4 grammes d'aminoacétal sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 100° avec agitation. Après deux heures de chauffage, la viscosité du mélange a augmenté notablement. Le chauffage est prolongé pendant 1 heure. La solution, toujours visqueuse, est étendue de trois fois son volume d'eau. Le polymère reste toujours soluble. Une solution de potasse à 20 % est ajoutée avec une vigoureuse agitation. Le polymère précipite en flocons. Le précipité est longuement lavé à l'eau distillée, jusqu'à pH neutre, l'eau de lavage ne devant pas contenir de trace d'ion chlore, même si l'eau est restée en contact avec le polymère pendant 24 heures.

Le produit est rincé à l'acétone où il gonfle très fortement sans se dissoudre, puis à l'éther, enfin séché sous vide.

L'azote est dosé et la teneur en azote trouvée est de 5,45, soit un degré de substitution de 0,6.

L' ω -diéthylaminopropional polyvinylique est une poudre jaunâtre insoluble dans les solvants organiques courants où il gonfle fortement et dans l'eau pure. Mais il est soluble dans les acides à chaud et reste soluble à froid.

Cette solubilité en milieu acide rend peu probable la possibilité de pontage entre deux chaînes. Dans les conditions de réaction, c'est donc entre deux oxhydriles voisins d'une même chaîne que s'est effectuée l'acétalisation.



La présence du solvant (l'eau, dans les conditions de l'expérience) écartant suffisamment les chaînes du polymère semble être la cause de sa solubilité en milieu acide; les oxhydriles de deux chaînes différentes étant trop éloignés pour réagir sur une même molécule du réactif.

Remarque : Le degré de substitution a été cal-

culé d'après la courbe de la figure 7. Cette courbe a été tracée en tenant compte du fait qu'une molécule d'aminaldéhyde se substitue à deux oxhydriles. Son équation est :

$$y = \frac{14x}{2 \times 44 + 111x} = \frac{14x}{88 + 111x},$$

14 est la masse atomique de l'azote,

44 la masse moléculaire du motif vinylique,

111 la masse moléculaire de l'aminocétal, moins une molécule d'eau (129 — 18).

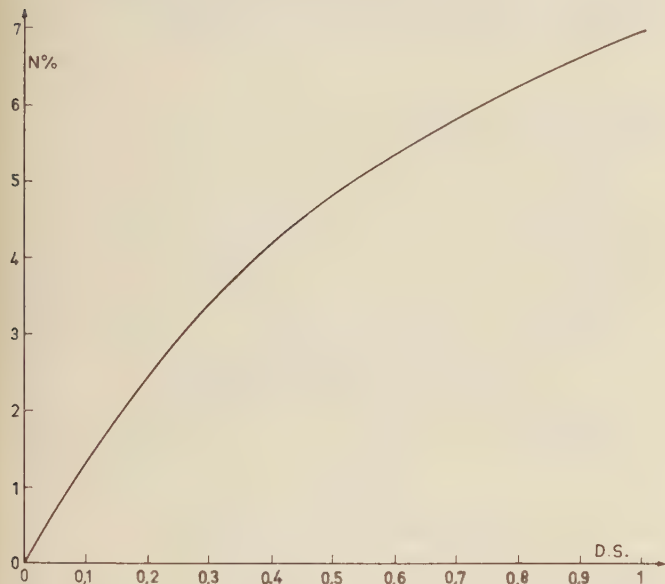
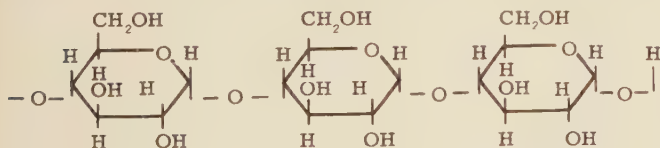


FIG. 7. — Teneur en azote, en fonction du degré de substitution, de l' ω -diéthylamino-propional polyvinylique

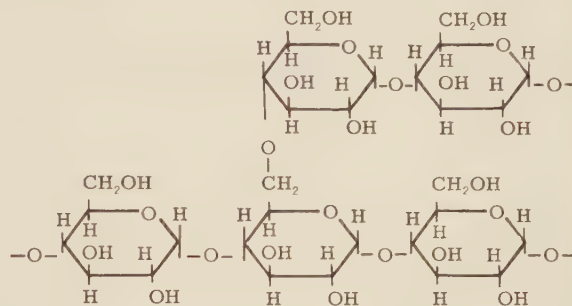
IV. — REACTIONS AVEC L'AMIDON

L'amidon, en raison de sa constitution, ressemble beaucoup plus à la cellulose que l'alcool polyvinylique. En effet, comme la cellulose, l'amidon est constitué par des enchainements de d-glucose mais les liens glucosidiques sont du type du maltose :



Les réactions de la cellulose sont normalement applicables à l'amidon, mais il faut tenir compte du fait que l'amidon est plus facilement hydrolysable que la cellulose et qu'il n'a pas la structure fibreuse de celle-ci. L'amidon est, d'autre part, fractionnable en deux composants [60], l'amylose soluble dans l'eau chaude et l'amylopectine insoluble mais que donne l'empois d'amidon. D'après Meyer [61] et

Staudinger [62], l'amylose serait constitué par des chaînes linéaires relativement courtes : la masse moléculaire serait comprise entre 10 000 et 60 000 et l'amylopectine par des chaînes ramifiées dont la masse moléculaire pourrait atteindre 1 000 000.



amylopectine

Dans toutes les expériences, nous avons utilisé l'amidon de riz. La teneur en cendre et cet échantillon d'amidon a été mesurée par combustion. Elle est de 0,3 %.

A. — Réaction de la fonction époxyde sur l'amidon

Comme sur l'alcool polyvinylique, l'oxyde d'éthylène a été employé pour préparer des hydroxyéthylamidons.

Ziese [63] a préparé ce composé et a étudié sa dégradation par une amylase. L'oxyde d'éthylène peut être fixé en présence d'une amine quaternaire (64). Morgon [65] a préparé des hydroxyéthylamidons faiblement substitués.

L'oxyde de propylène [66] et l'oxyde de styrène [50] ont aussi été fixés. Mais, pour ce dernier composé, on peut faire les mêmes critiques que pour son addition sur l'alcool polyvinylique.

La fonction époxyde se fixe facilement sur l'amidon et l'emploi d'une époxyamine doit normalement aboutir à un résultat positif.

B. — Réaction avec l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane

a) A partir d'alcali amidon

L'alcali amidon a été préparé en mélangeant 5 grammes d'amidon et 20 grammes de soude à 200 grammes par litre. L'alcali amidon se présente sous la forme d'une pâte homogène.

A cet alcali amidon sont ajoutés 20 grammes d'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane. Le mélange est porté à l'étuve à 100° pendant 4 heures.

Le produit est ensuite lavé à l'eau, à l'éthanol au

Soxhlet pendant 16 heures et séché. La teneur en azote trouvée est de 6,3 %. Cependant, nous avons constaté que le lavage à l'alcool entraînait une partie de l'amidon qui précipite dans le ballon de l'extracteur lorsque celui-ci se refroidit. Il s'agit vraisemblablement de la fonction amylose qui, une fois aminée, devient soluble.

Aussi, avons-nous remplacé dans les autres essais, l'éthanol par le dioxanne qui est un excellent solvant des polymères de l'époxyamine et qui n'entraîne pas d'amidon.

Nous avons refait cette expérience avec un lavage au dioxanne. La teneur en azote est de 6,2 %, soit un degré de substitution de 1,7.

L'amidon aminé obtenu est une poudre jaunâtre qui gonfle fortement dans l'eau chaude où une fraction se dissout, mais la plus grande partie reste insoluble. Les autres solvants de l'amidon ne provoquent aussi qu'un fort gonflement.

b) A partir d'amidon pur

Dans les expériences suivantes, nous avons effectué l'amination de l'amidon sans utiliser de soude, de façon à vérifier si l'amidon se comporte comme l'alcool polyvinylique dans ce domaine.

L'amidon est additionné d'une certaine quantité d'eau et bien mélangé. Nous obtenons une suspension d'amidon dans l'eau qui a des propriétés très marquées de dilatance.

L'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane est ajouté et le mélange est porté à l'étuve. Le produit obtenu est lavé au dioxanne dans les mêmes conditions que précédemment.

Nous avons porté, dans le tableau III, les résultats et les conditions dans lesquelles les expériences ont été effectuées.

TABLEAU III

A	H ₂ O	E.A.	t (h)	°	N %	D.S.
3	3	6	3	100	4,5	0,90
3	6	6	3	100	4,2	0,80
20	20	8	120	45	3,0	0,42 ⁽¹⁾

(1) Dans cette expérience, l'amidon a été séché à l'étuve sous vide.

A, indique le poids d'amidon en grammes,;

H₂O, le poids d'eau;

E.A., la quantité d'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane;

t et °, les conditions de temps et de température;

D.S., le degré de substitution déduit graphiquement de la courbe de la figure 8, courbe qui a pour équation :

$$y = \frac{14x}{162 + 129x} \times 100.$$

Le rendement en époxyamine fixée monte à 80 %.

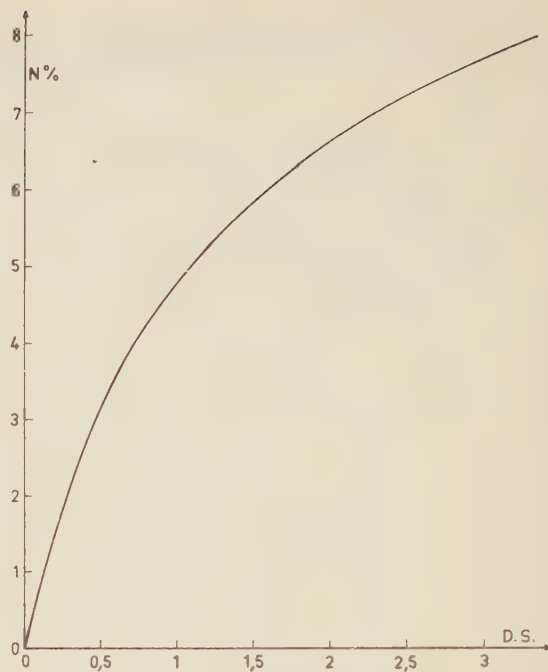


FIG. 8. — Teneur en azote, en fonction du degré de substitution, du diéthylamino-hydroxypropyl-amidon

C. — Réaction avec l'époxy-1,2-méthyl-phénylamino-3-propane

La fixation de l'époxy-1,2-phényl-méthylamino-3-propane sur l'amidon s'effectue de la même façon que sur l'alcool polyvinylique.

Le mode opératoire est le suivant :

3 grammes d'alcali amidon sont additionnés de

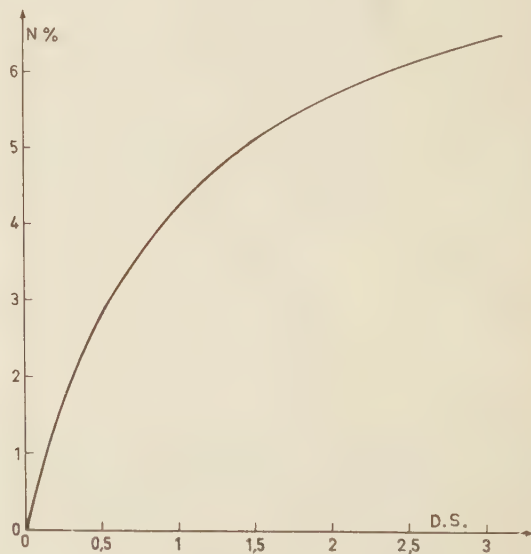


FIG. 9. — Teneur en azote, en fonction du degré de substitution, du N-N-phényl-méthylamino-hydroxypropyl-amidon

7 cm³ d'époxy-1,2-phényl-méthylamino-3-propane et chauffés à 100° pendant 4 heures.

Les conditions de lavage sont les mêmes que pour l'alcool polyvinylique (voir § III B2).

La teneur en azote trouvée est de 2,6 % soit un degré de substitution de 0,45.

La courbe de la figure 9 représentant l'équation :

$$y = \frac{14x}{162 + 163x}$$

qui exprime le pourcentage d'azote en fonction du degré de substitution a permis d'obtenir graphiquement cette dernière grandeur.

D. — Préparation du phényl-hydroxyéthyl-amidon

L'oxyde de styrène se fixe sur l'alcali amidon dans les mêmes conditions que sur l'alcool polyvinylique.

Le produit obtenu est purifié de la même façon. Il présente, en effet, les mêmes caractères de solubilité que le dérivé phénylhydroxyéthylé de l'alcool polyvinylique. Il se dissout dans le N-diméthylformamide d'où il peut être reprécipité par l'eau.

Dans une expérience où 7 grammes d'alcali amidon et 7 grammes d'oxyde de styrène ont été portés à 100° pendant 3 heures, après deux dissolutions et reprécipitations, nous avons trouvé au dosage élémentaire du carbone et de l'hydrogène :

$$C = 58,0 \%, \quad H = 6,8 \%$$

D'après la courbe de la figure 10, le degré de substitution correspondant est de 0,9 par motif glucane.

Cette proportion relativement faible de groupe phénylhydroxyéthyle suffit à modifier considérablement les propriétés de l'amidon.

La solubilité dans la N-diméthylformamide est assez significative car l'amidon, même à chaud, n'est pas soluble dans ce solvant.

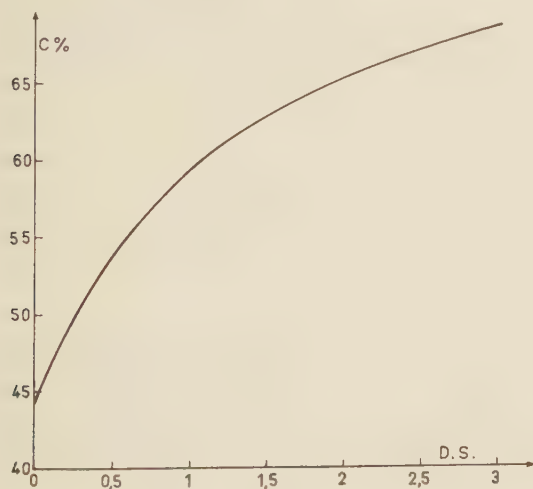


FIG. 10. — Teneur en carbone, en fonction du degré de substitution, du phényl-hydroxyéthyl-amidon.

La courbe de la figure 10 représente la variation du pourcentage de carbone en fonction du degré de substitution. Elle a été tracée d'après l'équation :

$$y = \frac{72 + 96x}{162 + 120x}$$

La variation du pourcentage d'hydrogène au cours de la réaction est trop faible pour pouvoir utiliser cette donnée dans la détermination du degré de substitution.

E. — Action de l'ω-diéthylamino-propionaldéhyde sur la cellulose

Aucun auteur n'a mentionné l'utilisation d'ami-noacétal ou d'aminaldéhyde pour aminer la cellulose ou l'amidon. En effet, la réaction d'acétalisation s'effectue en milieu acide, ce qui entraîne une hydrolyse très poussée de la cellulose et de l'amidon.

Nous avons néanmoins essayé de fixer sur la cellulose, le diéthylaminopropionaldéhyde sous sa forme acétal diméthylé. Quelques grammes de linters de coton défibrés sont additionnés du double de leur masse de dérivé diméthylé de l'ω-diéthylamino-propional. Quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique 6 N sont ajoutés de façon que les linters soient légèrement humectés d'acide.

Le mélange est chauffé pendant trois heures à 80°. Il se produit une dégradation assez poussée. Le produit noircit. Cependant, après plusieurs lavages à l'eau, le produit se décolore; il reste une poudre blanche qui a perdu toute structure fibreuse, et qui semble être de la cellulose fortement dégradée. Après un séchage à l'acétone et l'éther, l'azote est dosé.

La teneur en azote trouvée est de 0,7 %, soit un degré de substitution de 0,17.

Ce résultat est trop faible par rapport à la quantité de réactif mis en jeu. Cette teneur en azote serait suffisante pour augmenter les propriétés tinctoriales de la cellulose, mais la dégradation de la chaîne macromoléculaire rend le produit inutilisable comme textile.

V. — PROPRIETES ECHANGEUSES D'IONS DES ALCOOLS POLYVINYLIQUES AMINES ET DE L'AMIDON AMINE

Parmi les dérivés aminés des polymères hydroxylés, seuls ceux de la cellulose ont été étudiés jusqu'ici comme échangeurs d'anions.

Ainsi, Champetier, Kelecsenyi, Montégudet Petit [16] ont étudié les propriétés échangeuses de N-diéthylamino-hydroxypropyl-celluloses. Ces celluloses aminées sont des échangeurs d'anions de basi-

cité moyenne, leur vitesse d'échange est élevée lorsque la teneur en azote est élevée.

Une étude plus détaillée des propriétés échangeuses d'anions de E. Selegny-Kelecsenyi [67], comprenant des interprétations et des prévisions physico-chimiques en fonction des lois de l'échange et de la structure des échangeurs, emploie, en particulier, des celluloses N-diéthylamino, N-méthyl, N-phénylamino-hydroxypropylée préparées par Montégudet [15].

On ne trouve aucune mention de travaux analogues sur les dérivés aminés de l'alcool polyvinylique ou de l'amidon. Or, les nouveaux macropolymères que nous avons décrits dans ce travail présentent, à première vue, les propriétés désirables pour de tels échangeurs.

En effet, ils sont de teneur élevée en azote basique, ce qui laisse prévoir une capacité d'échange également élevée; ils sont en outre insolubles dans l'eau froide. D'autre part, contrairement à la plupart des résines échangeuses d'ions couramment employées, les groupements aminés sont ici tous identiques dans un même dérivé; ce sont des amines tertiaires soit aliphatiques, soit aromatiques. Leur étude en devient d'autant plus intéressante.

OBJET DES DETERMINATIONS

Nous avons comparé d'abord la « *capacité totale utilisable* » avec la « *capacité théorique* » pour divers dérivés aminés de l'alcool polyvinylique et de l'amidon.

Pour l'alcool polyvinylique N, N-diéthylamino-hydroxypropylé, nous avons en outre déterminé le pK_H qui se compare avec celui indiqué pour la cellulose porteuse du même substituant aminé [67].

A. — Détermination de la capacité d'échange utilisable

Méthode de détermination

Cette propriété peut s'évaluer par la méthode potentiométrique en continu [67]. Ce procédé consiste à mesurer le pH d'une suspension de polymère additionnée d'un électrolyte (acide ou base) et de tracer une courbe de neutralisation, de préférence à force ionique élevée.

Le poids déterminé de polymère, contenant sensiblement un milliéquivalent d'azote, est recouvert de 50 cm³ d'une solution de chlorure de potassium normale, contenant 12 cm³ d'acide chlorhydrique également normal en chlorure de potassium.

Au bout de quatre jours, quand l'échangeur gonflé a atteint son équilibre ionique, on introduit dans la suspension précédente, graduellement et avec agitation, de la potasse décimale simultanément normale en chlorure de potassium. Le pH est mesuré après chaque addition d'un centimètre cube de base, d'abord immédiatement, puis au bout de 5 minutes,

de façon à juger si l'équilibre ionique est sensiblement atteint.

Le chlorure de potassium présent dans toutes les solutions est destiné à supprimer l'influence de la variation de la concentration des ions Cl⁻ et K⁺ au cours de la neutralisation où, seul, le pH varie. D'autre part, l'augmentation de la concentration du chlorure de potassium entraîne une augmentation du pK_H dont la valeur tend vers celle du pK_H du monomère correspondant. Pour une concentration en chlorure de potassium normale, la courbe de neutralisation du polymère devient souvent sensiblement identique à celle du monomère [67, 68].

Le dosage en retour a été effectué de préférence au dosage direct. Les polymères étudiés étant des bases faibles, l'addition d'une base forte les libère entièrement de leurs sels. La carbonatation due au gaz carbonique présent dans l'air est aussi beaucoup moins sensible [67].

Description et discussion des résultats

Les polymères ainsi étudiés sont les suivants.

Alcool polyvinylique. — 1) N-diéthylamino hydroxypropylé, le degré de substitution de 0,48 contenant 6,3 % d'azote, que nous désignerons par le sigle AmAPV₁.

2) N-diéthylamino hydroxypropylé, le degré de substitution de 0,13, contenant 2,8 % d'azote : AmAPV₂.

3) N-diéthylamino propional polyvinylique à 5,45 % d'azote (degré de substitution 0,62) : AmPPV.

4) N-phényl-N-méthyl amino hydroxypropylé à 4 % d'azote (degré de substitution : 0,23) : Φ AmAPV.

Amidon. — 5) N-diéthylamino hydroxypropylé à 6,2 % d'azote (degré de substitution : 1,7) : AmA.

6) N - phényl-N - méthylamino hydroxypropylé à 2,4 % d'azote (degré de substitution : 0,4) : Φ AmA.

Les courbes obtenues sont portées sur les figures 11 à 16. La courbe en pointillé indique la mesure du pH immédiatement après l'addition de potasse; la courbe en trait plein, le pH après cinq minutes d'agitation.

TABLEAU IV

	C _{th} (méq/g)	C _u	$\frac{C_u}{C_{th}}$
Alcool polyvinylique aminé :			
1) AmAPV ₁ .	4,5	3,8	0,87
2) AmAPV ₂ .	2,0	2,0	1,00
3) AmPPV ..	3,9	3,85	0,97
4) Φ AmAPV.	2,85	1,8	0,61
Amidon aminé :			
5) AmA	4,4	4,35	0,98
6) Φ AmA ..	1,7	1,0	0,58

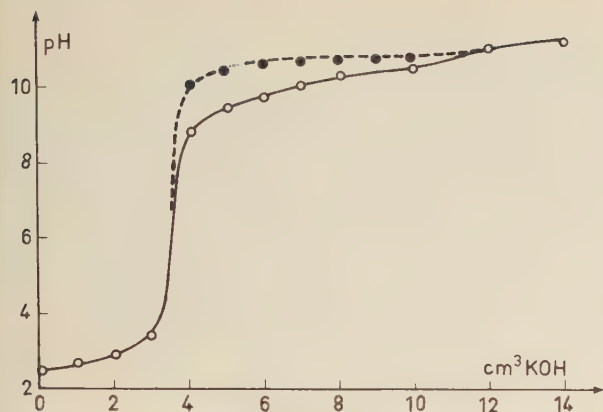
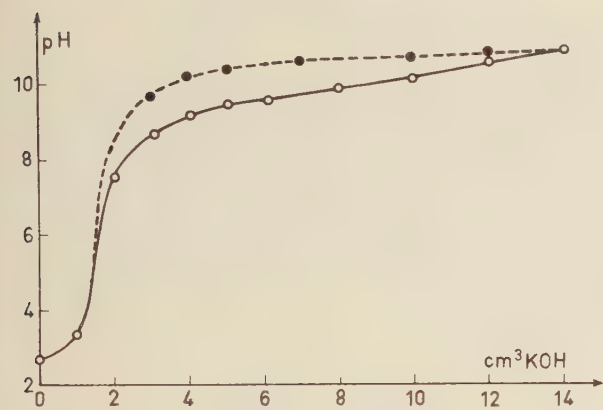
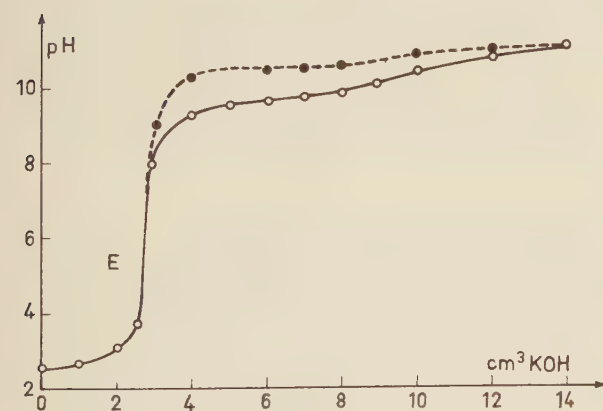
FIG. 11. — Courbes de neutralisation de AmAPV₁FIG. 12. — Courbes de neutralisation de AmAPV₂

FIG. 13. — Courbes de neutralisation de AmPPV

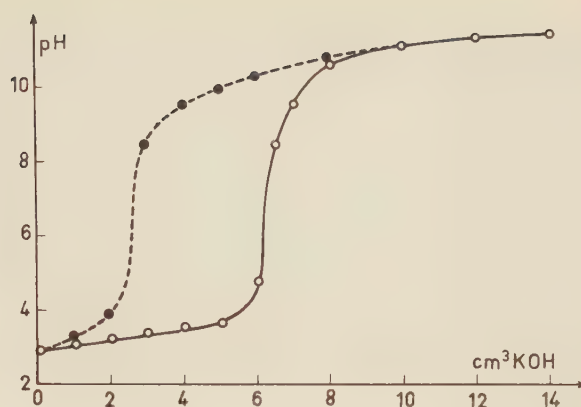


FIG. 14. — Courbes de neutralisation de Φ AmAPV

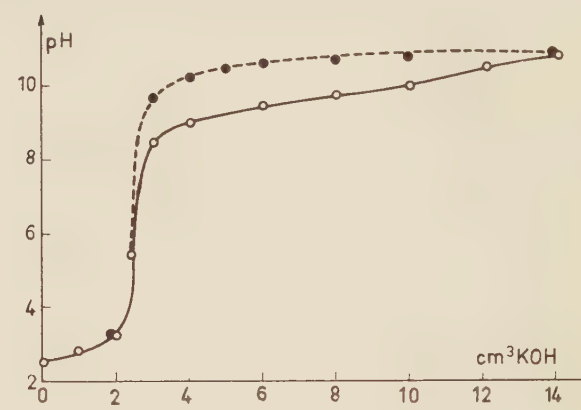


FIG. 15. — Courbes de neutralisation de AmA

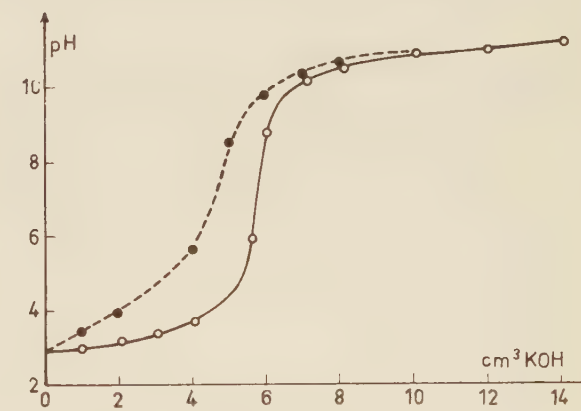


FIG. 16. — Courbes de neutralisation de Φ AmA

Par différence entre le nombre de centimètres cubes d'acide chlorhydrique initialement présent et de potasse ajouté au point équivalent, on obtient le nombre de milliéquivalents d'acide ayant réagi, ce qui permet de calculer la capacité expérimentale (C_u). La capacité théorique (C_{th}) est déduite de la teneur en azote ($C = \frac{N\%}{14} \times 10$). Les résultats sont exposés dans le tableau IV.

Nous constatons que dans tous les polymères, à l'exception des deux dérivés porteurs d'une amine aromatique (AmAPV et AmA), la capacité utilisable est très voisine de la capacité théorique, c'est-à-dire que presque tous les groupements basiques manifestent leur activité.

L'anomalie des polymères porteurs d'un substituant aromatique est due à la faible basicité et à la faible solubilité de cette amine. En effet, la plus

grande partie des courbes correspondantes se situe en milieu acide ($\text{pH} < 5$). Aussi, une partie importante des fonctions aminées est hydrolysée :



Au cours de ces expériences, nous avons pu noter quelques données qualitatives relatives à la vitesse d'échange des polymères. Au bout de 2 à 3 minutes, après chaque addition de potasse, le pH de la solution se stabilise, l'équilibre est donc sensiblement atteint au bout d'un temps assez court. Toutefois, pour les polymères dont la capacité d'échange est plus faible, tel AmAPV₂, la réaction d'échange est plus lente.

B. — Détermination du pK_H de l'alcool polyvinylique N-diéthylamino hydroxypropylé (AmAPV₁)

Afin de comparer ce polymère à la N-diéthyl-amino-hydroxypropyl-cellulose étudiée par Selegny-Kelec-senyi [67], nous avons effectué un dosage en direct pour déterminer le pK_H de ce polymère.

La courbe est déterminée pour une suspension de polymère dont la normalité en azote est de N/100.

1 milliéquivalent du polymère est additionné de 100 cm³ d'une solution de chlorure de potassium normale. Le polymère est laissé 24 heures au contact de la solution pour gonfler.

La neutralisation s'effectue par une solution d'acide chlorhydrique décimale, normale en chlorure de potassium.

Remarques. — La précision de la détermination du pK_H dépend directement de celle des mesures de pH, qui s'effectuent en milieu légèrement alcalin.

Il est donc recommandé de faire barboter dans la solution un faible courant d'azote, ce qui a pour effet d'empêcher la dissolution du gaz carbonique.

Le pH-mètre doit être préalablement étalonné avec des solutions tampons.

Résultat. — La courbe obtenue est représentée sur la figure 17.

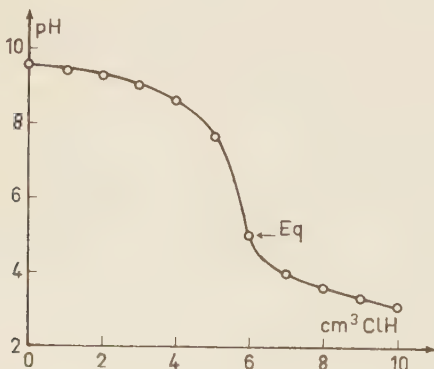


FIG. 17. — Détermination du pK_H de AmAPV₁

Le pK_H est donné par le pH de demi-neutralisation.

Nous avons trouvé : $\text{pK}_\text{H} = 9,0 \pm 0,05$. Ce résultat est en parfait accord avec ceux trouvés pour la cellulose aminée correspondante ($\text{pK}_\text{H} = 8,97$) [15] et pour le monomère correspondant (époxy-1,2-diéthylamino-3-propane : $\text{pK}_\text{H} = 9,05$) [67].

La nature de la chaîne macromoléculaire ne semble pas influencer le pK_H des résines échangeuses d'ions très hydrophiles, à ces concentrations, pourvu que les groupements actifs soient semblables.

Conclusions sur l'étude des propriétés échangeuses d'ions des polymères obtenus

Les polymères pourvus de fonctions aminées aliphatiques, ainsi étudiés, sont des échangeurs de basicité moyenne et la quasi totalité de leurs groupements basiques intervient dans les réactions d'échange entre $\text{pH} = 5$ et $\text{pH} = 10$. Les dérivés aromatiques sont au contraire de faible basicité et ils sont fortement hydrolysés en milieu neutre. Une partie seulement des groupements basiques participe, dans ce cas, aux réactions d'échange, entre $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 7$.

La vitesse d'échange est élevée pour les ions Cl^- et OH^- .

VI. — REACTION D'ISOMERISATION DE L'EPOXY-1,2-DIETHYLAMINO-3-PROPANE DANS SON ACTION SUR LES POLYMERES HYDROXYLES

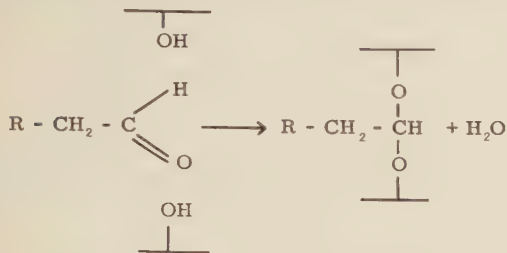
L'insolubilité des dérivés aminés de l'alcool polyvinylique, de l'amidon et de la cellulose [15] obtenus par fixation des époxy-1,2-amino-3-propane N substitués, montre que la réaction classique de polyaddition de la fonction époxyde n'est pas la seule à se produire. En effet, cette réaction ne provoque pas de pontage entre les chaînes du polymère et ne saurait rendre insoluble les dérivés aminés. Une autre réaction provoque l'insolubilité constatée en établissant des ponts entre les chaînes des macropolymères.

La soude ne semble pas responsable de ce pontage puisque, même dans les expériences effectuées sans soude, le produit obtenu est insoluble.

Le pontage ne peut être provoqué que par l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane. Nous avons fait l'hypothèse que cette réaction de pontage s'effectuait par l'intermédiaire d'un aldéhyde ou d'une cétone, ces derniers composés provenant d'une isomérisation de la fonction époxyde.



L'aldéhyde ou la cétone ainsi formée réagit sur le polymère hydroxylé pour donner un acétal.



Cette isomérisation a été constatée sur divers époxydes-1,2- en milieu acide ou en milieu basique par de nombreux auteurs.[69].

Si elle a effectivement lieu, la présence du groupe carbonyle doit pouvoir être mise en évidence dans les produits obtenus par chauffage de l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane.

Nous avons vérifié ceci par une méthode chimique et par une méthode physique : la spectrophotométrie infrarouge.

A. — Méthode chimique

Nous avons préparé les produits obtenus à partir de l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane en chauffant ce dernier composé avec son poids d'eau dans les mêmes conditions de réaction qu'avec l'alcool polyvinylique (100° pendant 4 heures).

Après la réaction, l'eau est chassée et le produit qui est une huile brun-rougeâtre, est distillé sous vide.

Le mélange obtenu semble très complexe. Il passe en effet un peu d'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane à 45° sous 3 mm de mercure (fraction A), puis une huile entre 70° et 120°, sous 3 mm (fraction B), enfin une huile épaisse qui distille de 120° à 180° (fraction C), toujours sous la même pression. A 180°, la distillation a été arrêtée, le résidu restant au fond du ballon risquant de se décomposer.

L'indice de réfraction de ces fractions augmente avec leur point d'ébullition.

Fraction A : Eb/3 mm = 45°, $n_D^{25} = 1,4305$.

Fraction B : Eb/3 mm = 70° à 120°, $n_D^{25} = 1,4550$.

Fraction C : Eb/3 mm = 120° à 180°, $n_D^{25} = 1,4630$.

Les fractions B et C sont susceptibles de contenir des aldéhydes et des cétones.

Nous avons essayé, sur ces deux fractions, un réactif de la fonction carbonyle : le perchlorate de 2,4-dinitrophénylhydrazine.

A son contact, un précipité rouge de 2,4-dinitrophénylhydrazone se forme. Mais, comme le réactif est très acide, ce qui pourrait provoquer l'isomérisation des fonctions époxydiques en aldéhyde ou cétone, l'apparition du précipité ne prouverait pas nécessairement la présence du groupe carbonyle.

Aussi, avons-nous vérifié l'action du perchlorate de 2,4-dinitrophénylhydrazine sur l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane. Le précipité dû à l'isomérisation n'apparaît qu'au bout de quelques heures; alors qu'il se forme instantanément avec les fractions B et C.

La présence du groupe carbonyle a été vérifiée, mais il n'a pas été possible d'isoler le précipité des 2,4-dinitrophénylhydrazones, très ténu et difficile à purifier par recristallisation, ce précipité étant, par lui-même, un mélange de composés non parfaitement définis.

B. — Méthode spectrophotométrique

Le groupement carbonyle donne plusieurs bandes d'adsorption dans l'infrarouge. Un des plus caractéristiques est la bande se trouvant entre 5,6 et 6 μ [70]. La position de cette bande peut varier légèrement, suivant les différents composés, mais elle reste toujours dans ce domaine aux environs de 6 μ .

Nous avons effectué plusieurs spectres sur une partie purifiée de la fraction B précédente et sur l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane. Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle n° 21, à double faisceau, muni d'un prisme en chlorure de sodium.

a) *Purification préliminaire de la fraction B.* — La fraction B précédente a été purifiée par passage sur une colonne d'alumine pour chromatographie.

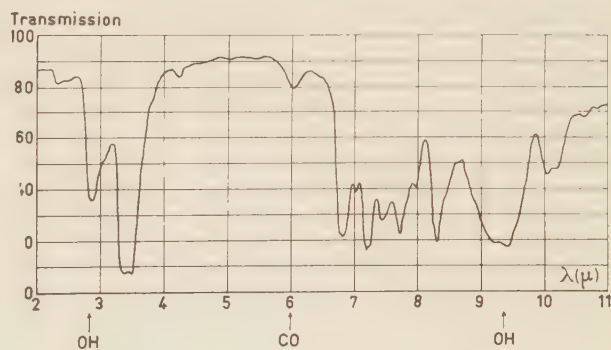


FIG. 18. — Spectre infrarouge de la fraction B de l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane sur l'eau

1 gramme de fraction B est dilué dans trois fois son volume de benzène avant d'être passé sur une colonne contenant 50 grammes d'alumine. Le benzène de l'éluat est évaporé et le produit est analysé au spectrophotomètre (fig. 18).

b) L'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane est simplement bidistillé avant d'être analysé (fig. 19).

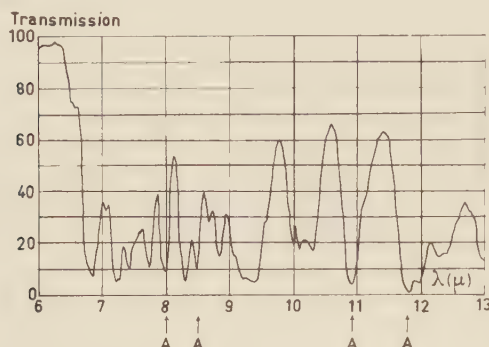


FIG. 19. — Spectre infrarouge de l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane
A : époxy

Discussion des spectres obtenus

a) Sur le spectre de l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane, il est possible de mettre en évidence les bandes d'absorption de la fonction époxydique.

Patterson [71] a effectué sur un nombre assez important d'époxydes, une série de spectres qui permettent de caractériser sans erreur quatre bandes dues à la fonction époxydique 1-2.

Sur l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane, ces bandes sont situées à :

- 7,97 μ ($1\,255\text{ cm}^{-1}$),
- 8,48 μ ($1\,180\text{ cm}^{-1}$),
- 10,9 μ (920 cm^{-1}),
- 11,3 μ (847 cm^{-1}).

On peut noter l'absence de bande carbonyle.

b) Sur le spectre de la fraction B, nous remarquons, outre une bande due à la fonction hydroxylée à $2,85\mu$, deux bandes qui se confondent presque, dans la région des 6μ . Ces deux bandes très légères sont situées à 6 et à $6,07\mu$.

La présence de ces bandes est assez nette pour justifier la présence de la fonction carbonyle. L'isomérisation de la fonction époxyde a pu être mise en évidence.

Il est à noter que, d'après la faible intensité de cette bande, la quantité de fonction carbonyle doit être assez faible, mais elle suffit à expliquer l'insolubilité des polymères obtenus. Le degré de pontage n'est pas très élevé en raison du gonflement important de l'alcool polyvinylique ou de l'amidon aminés dans l'eau.

Il convient de noter la disparition des bandes époxydiques dans le spectre de la fraction B.

VII. — SPECTRES INFRAROUGES DES REACTIFS PREPARES

Nous avons effectué les spectres infrarouges des réactifs autres que l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane.

Tous ces réactifs ont été bidistillés avant d'être analysés.

a) L'époxy-1,2-phényl méthylamino-3-propane

Le spectre, déjà publié par Montégudet [15] comporte quatre bandes époxydiques :

- 8 μ ($1\,250\text{ cm}^{-1}$),
- 8,40 μ ($1\,190\text{ cm}^{-1}$),
- 11,1 μ (902 cm^{-1}),
- 12,1 μ (827 cm^{-1}).

La bande située à $6,25\mu$ est celle de la fonction aminée aromatique.

Le spectre est porté sur la figure 20.

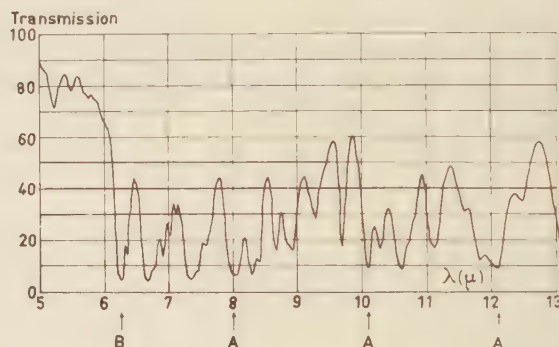


FIG. 20. — Spectre infrarouge de l'époxy-1,2-phényl-méthylamino-3-propane
A : époxy B : amine aromatique

b) L'oxyde de styrène

Patterson [71] a déjà publié le spectre de l'oxyde de styrène. Celui que nous avons obtenu est semblable en tous points au sien (fig. 21).

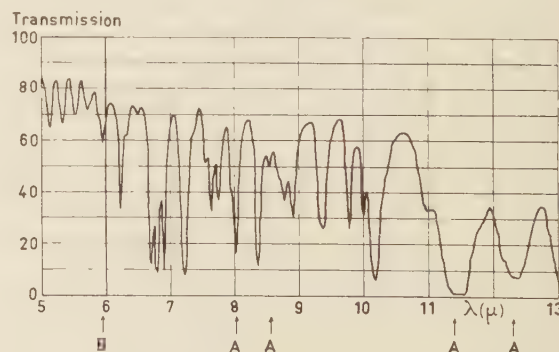


FIG. 21. — Spectre infrarouge de l'oxyde de styrène
A : époxy B : bande CO

Les bandes époxydiques sont situées à :

8 μ (1 250 cm^{-1}),
8,54 μ (1 175 cm^{-1}),
11,43 μ (875 cm^{-1}),
12,35 μ (810 cm^{-1}).

Les quatre bandes suivantes sont celles du noyau benzénique monosubstitué.

5,10 μ (1 960 cm^{-1}),
5,32 μ (1 880 cm^{-1}),
5,50 μ (1 820 cm^{-1}),
5,70 μ (1 750 cm^{-1}).

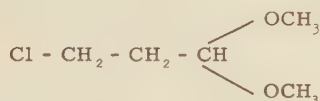
La bande située à 5,92 μ (1 690 cm^{-1}) est caractéristique du radical $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ [72]. Il semble donc que l'oxyde de styrène se soit isomérisé partiellement en acétophénone :



Cette bande se retrouve dans le spectre obtenu par Patterson [71]. Celui-ci ne l'explique pas. Mais il est fort possible qu'il y ait un peu d'acétophénone; ce composé ne peut être séparé de l'oxyde de styrène par distillation, car il a sensiblement le même point d'ébullition.

Acétophénone Eb/12 mm = 83°,
Oxyde de styrène Eb/15 mm = 85°.

c) *L'acétal diméthylé de l' ω -chloropropional* (fig. 22)



Les bandes caractéristiques sont celles du groupe-ment « méthoxy » ($\text{O}-\text{CH}_3$) qui se trouvent à :

8,9 μ (1 123 cm^{-1}),
9,45 μ (1 060 cm^{-1}).

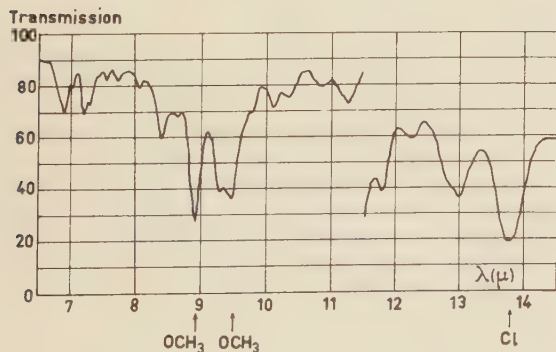


FIG. 22. — Spectre infrarouge du dérivé diméthylé de l' ω -chloro-propional

Le chlore donne une bande très large à 13,75 μ (727 cm^{-1}).

d) *L'acétal diméthylé de l' ω diéthylamino propional* (fig. 23)

Les bandes des fonctions « méthoxy » se retrouvent à : 8,9 μ et 9,45 μ sans changer de place.

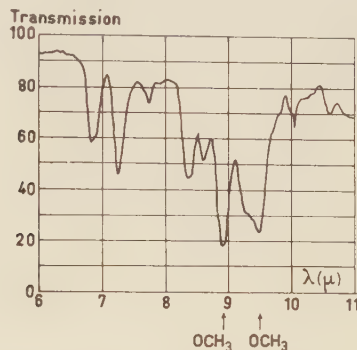


FIG. 23. — Spectre infrarouge du dérivé diméthylé de l' ω -diéthylamino-propional

Il n'est pas possible de déterminer la position des bandes de la fonction aminée tertiaire, car aucune bande caractéristique n'a été mise en évidence pour cette fonction.

RESUME ET CONCLUSION

Le présent travail a eu pour objet la préparation de dérivés aminés de l'alcool polyvinylique et de l'amidon.

L'utilisation d'époxy-1,2-amino-3-propane N-substitués a permis l'obtention de ces dérivés aminés avec des teneurs en azote notables et très supérieures à ce qui s'était fait jusque là.

Des alcools polyvinyliques et des amidons amino-hydroxypropylés N-substitués ont pu être ainsi obtenus, le substituant pouvant être, soit aliphatique (diéthylamino), soit aromatique (phényl méthylamino).

L'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane est le meilleur réactif, il donne les degrés de substitutions les plus élevés (0,48 pour l'alcool polyvinylique). Il se fixe même en l'absence de la soude employée avec les autres réactifs comme catalyseur.

Ces dérivés aminés ont des propriétés tinctoriales différentes de celles des polymères natifs. Ils fixent les colorants acides de la laine et la teinture résiste à des lavages prolongés.

Une autre classe de dérivés aminés a été préparée en acétalisant l'alcool polyvinylique par un aldéhyde aminopropionique N-substitué. Un degré de substitution de 0,6 a été atteint.

Tous ces dérivés aminés se sont révélés d'intéressants échangeurs d'anions, de basicité moyenne, possédant une capacité et une vitesse d'échange élevées. La plupart des groupements aminés interviennent dans les réactions d'échange.

L'utilisation de l'oxyde de styrène a permis l'obtention d'alcool polyvinylique phénylhydroxyéthylé et de phénylhydroxyéthylamidon avec des degrés de substitution atteignant 0,8.

Les polymères obtenus sont solubles dans un grand nombre de solvants organiques et, en particulier, dans la N-diméthylformamide. Mais ils sont, en revanche, insolubles dans l'eau.

La nitration de l'alcool polyvinylique phénylhydroxyéthylé a conduit à un nitrate de para-nitrophénylhydroxyéthyl-polyvinyle.

L'emploi d'un dérivé azoté de l'oxyde de styrène n'a pas permis d'obtenir le dérivé azoté de l'alcool polyvinylique correspondant.

L'isomérisation de l'époxy-1,2-diéthylamino-3-propane en aldéhyde pendant la réaction de fixation sur l'alcool polyvinylique et l'amidon a été mise en évidence au moyen des spectres infrarouges par l'apparition d'une bande correspondant au groupement carbonyle.

L'insolubilité des dérivés aminés de l'alcool polyvinylique et de l'amidon a pu être ainsi expliquée, les aldéhydes pouvant facilement établir un pont acétal entre les chaînes du polymère lorsque celles-ci sont assez rapprochées.

Les spectres infrarouges des divers réactifs préparés sont donnés, ainsi que la position probable des bandes les plus caractéristiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SAKURADA I. et KAWUKAMI H. — *Chem. High Polymers*, 1949, **6**, 423.
- [2] FOURNIER P. — Thèse, Paris, 1949, Masson éd.
- [3] THÉNARD P. — *Bull. Soc. Chim.*, 1861, **3**, 33.
- [4] SCHUTZBERGER P. — *Bull. Soc. Chim.*, 1861, **3**, 16.
- [5] KARRER P. et WEHRLI W. — *Helv. Chim. Acta*, 1926, **9**, 591.
- [6] KARRER P. et KWONG. — *Helv. Chim. Acta*, 1928, **11**, 525.
- [7] SCHERER et FEILD. — *Rayon Textile Monthly*, 1941, **22**, 607.
- [8] U. S. Pat. 2 136 299, 1938.
- [9] Mc LAUGHLIN R. R. et MUTTON D. B. — *Can. J. Chem.*, 1955, **33**, 646.
- [10] GARDNER T. S. — *J. Polym. Sci.*, 1946, **1**, 121.
- [11] Brit. Pat. 460 590, 1934.
- [12] U. S. Pat. 2 097 120, 1937.
- [13] MONTEGUDET G. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 1998.
- [14] CHAMPETIER G., MONTEGUDET G. et PETIT J. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1896.
- [15] MONTEGUDET G. — Thèse, Paris, 1957.
- [16] CHAMPETIER G., KELECSENYI-DUMESNIL E., MONTEGUDET G. et PETIT J. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 269.
- [17] TETSURO et OSUGI. — Jap. Pat. 3 420, 1953, et 7 260, 1954.
- [18] Jap. Pat. 3 319, 1956.
- [19] KOBAYASCHI E. et SAKADA R. — Jap. Pat. 2 318, 1958.
- [20] Jap. Pat. 4 019, 1958.
- [21] Jap. Pat. 1 665, 1958.
- [22] TANABE K. — Jap. Pat., 4 823, 1953.
- [23] HAHN H. J. et WINKLER F. — D.R.P. 906 754, 1954, et 888 008, 1953.
- [24] MATSUMOTO M. et EGUSHI T. — *J. Polym. Sci.*, 1957, **23**, 617.
- [25] MINAMI E. et KOJIMA S. — *J. Chem. Soc. Japan*, 1954, **57**, 826.
- [26] MIEGEL R. E., NIEMANN C. et SAUER J. — U. S. Pat. 2 733 233, 1951.
- [27] Jap. Pat., 10 362, 1957; 1 663, 1958, et 3 194, 1958.
- [28] HAUGHTON A. — U. S. Pat., 2 606 354, 1952.
- [29] PANCIROLI F. — *Boll. reparto fibre tessili vegetali staz. sper. ind. carta e fibre tessili vegetali*, 1937, **32**, 314.
- [30] RALPH W. et NEUKON H. — *Die Stärke*, 1952, **4**, 255.
- [31] REBOUL. — *C. R. Acad. Sci.*, 1883, **97**, 1556, et 1883, **97**, 1488.
- [32] FOURNEAU et TIFFENEAU. — *C. R. Acad. Sci.*, 1905, **140**, 1595.
- [33] HILBERT et BURT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 2 240.
- [34] U. S. Pat., 2 237 284, 1941.
- [35] Brit. Patent 381.459 (1932).
- [36] SABETAY et MINTSOU. — *Bull. Soc. Chim.*, 1929, **45**, 842.
- [37] KOMPPA. — *Ber.*, 1893, **26**, 677.
- [38] Synthèses Organiques, Masson éd., Paris, 1935, p. 75.
- [39] Synthèses Organiques, Masson éd., Paris, 1935, p. 397.
- [40] BERLINERBLAU. — *Ber.*, 1884, **17**, 1139.
- [41] FISCHER E. — *Ber.*, 1893, **26**, 93.
- [42] WOHL. — *Ber.*, 1894, **27**, 171.
- [43] WOHL. — *Ber.*, 1901, **34**, 1917.
- [44] WOHL et LOSANITSCH. — *Ber.*, 1905, **38**, 4172.
- [45] VOET. — *Bull. Soc. Chim.*, 1929, **45**, 68.
- [46] LAGACHE M. — Thèse, Paris, 1952.
- [47] CHAMPETIER G. et LAGACHE M. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 1135.
- [48] COHEN, HOWARD et coll. — *J. Polym. Sci.*, 1953, **11**, 193.
- [49] U. S. Pat., 2 499 369, 1950.
- [50] Brit. Pat., 794 644, 1958.
- [51] USHAKOV et LAVRENT'JEVA. — *Zhur. Priklad. Khim.*, 1953, **26**, 960. In English transl. : *J. Appl. Chem. U.S.S.R.*, **27**, 885.
- [52] DANILOV S. N. et DRYAKHLITSYNA V. — *Plastics J.*, 1931, **2**, 11.
- [53] VEIBEL S. — Identification des substances organiques, Masson éd., Paris, 1951, p. 21.
- [54] MERLE Y. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 1425.
- [55] ASHBURN, COLLETT et LAZZELL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1549.
- [56] NICCO A. — Thèse, Paris, 1955.
- [57] MONTEGUDET G. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 2718.
- [58] AUBERTEIN et LAFOND. — *Mémoires des poudres*, 1953, **35**, 133.
- [59] GIBELLO. — *Rev. Gén. Caoutchouc*, 1941, **18**, 198.
- [60] MAQUENNE et ROUX. — *Ann. Chim. Phys.*, 1906, **9**, 179.

- [61] MEYER, WERTHEIM et BERNFELD. — *Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 865.
- [62] STAUDINGER et EILERS. — *Ber.*, 1936, **69**, 819.
- [63] ZIESE W. — *Z. Physiol. Chem.*, 1934, **229**, 213.
- [64] KERR R. W. — U. S. Pat., 2 732 309, 1956; 2 733 238, 1956.
- [65] MORGON. — *Ind. Eng. Chem. An. Ed.*, 1946, **18**, 500.
- [66] CLEMENS T. P. — *Rusta Rayonne*, 1937, **12**, 299.
- [67] SELEGNY-KELECSENYI E. — Thèse, Paris, 1956; *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1275.
- [68] STROBEL H. A. et GABEL R. W. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5911.
- [69] JOB P. — *Bull. Soc. Chim.*, 1923, **33**, 1577.
- [70] WENIGER. — *Phys. Rev.*, 1910, **31**, 388.
- [71] PATTERSON W. A. — *Anal. Chem.*, 1954, **26**, 823.
- [72] THOMPSON et TORKINGTON. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 640.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Réactions de télomérisation

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 12 février 1960

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES.

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n° 79 — 1961

